

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 H01B 3/44, C08J 5/18, B32B 15/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/56011</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月10日 (10.12.98)</p>								
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02529</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月8日 (08.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/165158</td> <td>1997年6月6日 (06.06.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/211266</td> <td>1997年7月22日 (22.07.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/237648</td> <td>1997年8月19日 (19.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 角替裕男(TSUNOGAE, Yasuo)[JP/JP] 諫坂康寿(WAKIZAKA, Yasuhiro)[JP/JP] 小出村順司(KODEMURA, Junji)[JP/JP] 保坂 享(HOSAKA, Tohru)[JP/JP] 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p>	特願平9/165158	1997年6月6日 (06.06.97)	JP	特願平9/211266	1997年7月22日 (22.07.97)	JP	特願平9/237648	1997年8月19日 (19.08.97)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ401号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/165158	1997年6月6日 (06.06.97)	JP								
特願平9/211266	1997年7月22日 (22.07.97)	JP								
特願平9/237648	1997年8月19日 (19.08.97)	JP								
<p>(54) Title: INSULATING MATERIALS CONTAINING CYCLOOLEFINIC POLYMERS</p>										
<p>(54) 発明の名称 環状オレフィン系重合体を含有する絶縁材料</p>										
<p>(57) Abstract</p> <p>Insulating materials each containing a cycloolefinic polymer; in particular, a layer insulation material for high-density mounting substrates, which contains a cycloolefinic polymer containing 50 molar % or more of repeating units derived from a cycloolefinic monomer and which has interlaminar interconnecting via holes having a diameter of not larger than 200 μm; a dry film formed from a curable resin composition containing a cycloolefinic polymer having a number-average molecular weight in the range of 1,000 to 1,000,000 as determined by gel permeation chromatography and a curing agent; resin-coated metal foils obtained by forming a cycloolefinic polymer film on one surface of a metal foil; laminates, multilayer laminated boards and successively laminated multilayer boards each prepared from the insulating materials; and processes for producing these.</p>										

(57)要約

環状オレフィン系重合体を含有する絶縁材料、具体的には、環状オレフィン系単量体に由来する繰返し単位を50モル%以上含む環状オレフィン系重合体を含有し、直径200 μ m以下の層間接続バリアホールを有する高密度実装基板用の層間絶縁材料、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲の環状オレフィン系重合体と硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物から形成されたドライフィルム、及び金属箔の片面に環状オレフィン系重合体の膜を形成してなる樹脂付金属箔。これらの絶縁材料を用いた、積層体、多層積層板、逐次多層積層板、及びそれらの製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GB	ガボン	LS	レソト	SN	セネガル
AU	オーストラリア	CB	英国	LT	リトアニア	SD	スウーダン
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレンダ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TO	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ギニア	MD	モルドヴァ	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア・ビサウ	MG	モルドバ	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	HR	クロアチア		共和国	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	UG	ウガンダ
BS	バハマ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CC	ココス(キリング)諸島	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CD	コンゴ	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CE	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CF	中央アフリカ	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CG	コンゴ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CH	スイス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CI	コートジボワール	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CM	カメルーン	KR	韓国	RU	ロシア		
CN	中国	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CU	キューバ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
CY	キプロス						
CZ	チェコ						
DE	ドイツ						
DK	デンマーク						
EE	エストニア						
ES	スペイン						

明細書

環状オレフィン系重合体を含有する絶縁材料

5 <技術分野>

本発明は、環状オレフィン系重合体を含有する絶縁材料とその用途に関する。より具体的に、本発明は、微小な層間接続バイアホール
の形成性に優れ、かつ、耐熱性にも優れた高密度実装基板とその
製造に用いる層間絶縁材料、及び該高密度実装基板を用いて製造し
10 た半導体部品のパッケージに関する。また、本発明は、加工性、密
着性、生産性に優れるドライフィルム、該ドライフィルムを用いた
積層板、及びその製造方法に関する。さらに、本発明は、金属箔の
片面に環状オレフィン重合体の膜を形成した樹脂付金属箔、該樹脂
付金属箔が積層された積層板、及びその積層板を用いる逐次多層積
15 層板の製造方法に関し、さらに詳しくは、耐薬品性、密着性、信頼
性に優れる樹脂付金属箔、積層板及びその製造方法に関する。

<背景技術>

近年、高度情報化社会の急激な進展に伴い、コンピューターや通
20 信機器などの情報処理機器の処理能力の向上、すなわち高速化が迫
られており、また、携帯可能なように、情報処理機器の小型化、軽
量化が必要とされている。

こうした要求のなかで、情報処理速度を高速化するためには、情
報処理機器に搭載される電子部品の実装において、LSI、メモリ、
25 その他の受動部品、能動部品などの相互接続配線をできる限り短く
して、高密度化することが有効である。また、この手法は小型化及

び軽量化にも有効である。

従来、配線幅と配線ピッチ (Line and Space; L/S) を小さくして配線密度を高密度化し、 LSI チップなどの電子部品の高密度実装を可能にしたプリント配線板が、高密度実装基板として知られている。この場合、配線ピッチ (L/S) の大幅な縮小を可能にするためには、一般のプリント配線板の製造技術で用いられるものより遥かに小さい直径 $200\ \mu\text{m}$ 以下の微小な層間接続バイアホール (Via hole) を形成することが必要となる。

直径 $200\ \mu\text{m}$ 以下の層間接続バイアホールを形成するには、従来のプリント基板のバイアホールの形成に用いていたドリル加工法では困難であり、絶縁材料に感光性を付与して紫外線露光によるフォトリソグラフィ法を用いるか、レーザーによってエッチングする方法を用いる必要がある。このために、絶縁材料に要求される特性は、感光性が容易に付与できること、さらには、フォトリソグラフィ法またはレーザーエッチング法により、バイアホールのアスペクト比 (絶縁膜厚み/接続バイア径) が高くでき、微小なバイアホールが形成し易いことが重要である。

また、高密度基板の層間絶縁膜に使用する絶縁材料としては、特に、高密度化による発熱や電子部品の高密度実装処理に耐え得る耐熱性、狭い配線ピッチ、及び薄い絶縁層での絶縁信頼性を確保するための低吸水性が要求される。さらに、これらの高密度実装基板が使用される分野では、高速化、高周波化が要求されているために、低誘電率、低誘電正接などの優れた誘電特性を有することが望まれている。

従来、層間絶縁膜の材料として、耐熱性に優れたポリイミドに感光性を付与して使用する方法が、例えば「感光性ポリイミド微細パ

ターンの形成法とそのMCM用途への応用：プリント回路学会第8
回学術講演大会講演論文集P39-40」などに開示されている。
しかしながら、該感光性ポリイミドは、耐熱性と誘電特性に優れる
ものの、紫外線露光の際に膜底部が硬化しずらく、バイアホール壁
5 面が現像で膨潤し易いという問題があった。非感光性ポリイミドを
レーザー加工する場合でも、レーザーの吸収が大き過ぎたり、分解
しづらい等の理由により、微小バイアホールの形成が困難である
という問題があった。また、ポリイミド樹脂は、吸水率が大きいた
めに、特に高温高湿環境下では、吸湿によって誘電特性が大幅に低下
10 したり、絶縁信頼性が低下する。さらに、ポリイミド樹脂は、ハン
ダ実装などの高温条件にて、樹脂中の水分が発泡して、フクレやク
ラックの原因となり、大きな問題となっていた。

特開平7-170070号公報、特開平8-41167号公報、
特開平8-148837号公報などには、一般のプリント配線板に
15 使用するようなビスフェノール型エポキシ樹脂に感光性を付与した
材料を使用する技術が開示されている。しかしながら、該感光性エ
ポキシ樹脂は、感光性を付与する目的でアクリル変性などをしてい
るために、基板の誘電特性が大幅に低下するといった問題が生じて
いた。また、感光性エポキシ樹脂は、バイアホール形成に関しても、
20 感光性ポリイミドと同様な問題があったり、熱硬化でレーザー加工
する場合にも、分解残留物（スミア）が発生し易い等の問題があ
った。

特開平8-181458号公報や特開平8-236943号公報
には、耐熱性、誘電特性に優れたビスマレイミド・トリアジン樹脂
25 （BTレジン）や熱硬化型ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂
を層間絶縁材料に使用するという技術が開示されているが、いずれ

も耐熱性と誘電特性に優れるものの、感光性の付与が容易でないために、微小なバイアホール形成が困難であるといった問題があった。特にビスマレイミド・トリアジン樹脂の場合は、吸水率が大きいために、高温高湿の耐久性促進試験で絶縁信頼性が低下して、耐久性に劣るといった問題があった。

ところで、環状オレフィン系樹脂である熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、誘電特性に優れ、かつ、低吸水性の材料であり、プリント配線板に使用すると優れた電気特性を示すことは知られている。例えば、特開昭62-29191号公報には、ノルボルネン系モノマーとエチレンを付加重合させた熱可塑性ノルボルネン系樹脂をガラスクロス含浸後にペルオキサイドで硬化して回路基板を製造する方法、特開昭62-27412号公報には、エチレンとノルボルネン系単量体の付加重合体にアリルグリシジルエーテルをグラフト反応させたエポキシ基含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂を絶縁材料に使用する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法は、ノルボルネン系モノマー単位の含有量が少ないために、樹脂のガラス転移温度が低く、耐熱性が不十分であり、半導体部品を高密度実装する際に、層間絶縁膜が変形や軟化を起こして、実装の歩留まりが低下するといった問題があった。

以上のように、従来、微小バイアホール形成性、耐熱性、低吸水性、誘電特性の全ての要求特性を満足する絶縁材料は、提案されていなかった。

また、コンピューターや情報通信に使用される電子回路の高密度化、デジタル回路の高速化の要求に対し、これらに使用されるプリント配線板の分野では、従来の両面銅張積層板から製造するスルーホールメッキ多層板では対応できない、高密度領域が求められてい

る。

このため、多層配線構造として、各配線層毎に層間接続バイアホールを形成して、順次接続するビルドアッププロセスが注目されている。ビルドアッププロセスには、感光性絶縁材料を用いるフォトリソタイプ、熱硬化性絶縁材料を用いるレーザータイプがあり、従来はこれらの絶縁材料を溶媒に溶解させたワニスを基板上にコートし、硬化、バイアホール形成、及び配線パターン形成をしながら、順次積層していく方法が主流であった。

ところが、近年、前述のような複雑な工程を簡略化し、なおかつハンドリング性を向上させる目的から、前述の感光性または熱硬化性絶縁材料に使用されるエポキシ樹脂などの硬化性樹脂を予めフィルム状に成形し、タックフリーな半硬化のドライフィルム状態（Ｂステージ状態）で基板上に積層していく方法が既に実用化されている。

しかしながら、従来のドライフィルムは、基板への積層時には溶液コートよりも工程を簡略化することができるものの、液状のエポキシモノマーをタックフリー状態なフィルムにするために、予め半硬化させておく都合上、フィルムの成形工程が複雑であり、結局は全工程の簡略化には繋がらないという問題があった。しかも、このような半硬化状態のドライフィルムは、温度、光等の影響を受け易いために、保存、取り扱いには注意を要する。

さらに、コンピューターや情報通信に使用される電子機器のプリント配線板の分野では、従来のドリル方式によるメッキスルーホール工法では達成不可能な領域の高密度（配線ピッチ、層間接続バイアホール）の配線を形成可能な逐次積層法の確立が急務とされている。従来、耐熱性、低吸湿性、誘電特性等に優れた熱硬化型ポリフ

エニレンエーテル樹脂を銅箔に塗布し、加熱加圧して熱硬化させながら逐次多層積層板を作製する方法が、特開平 9-1728 号公報に開示されている。しかし、該熱硬化ポリフェニレンエーテル樹脂は、酸やアルカリなどの薬品に対する耐性に優れるといえども十分
5 ではなく、逐次積層板を作製する際に、銅箔をエッチングしたり、層間接続バイアホールを形成した後のスミア除去時に薬品処理をする際に、絶縁層表面が僅かに溶解して、粗化面のアンカー効果が低下してしまい、メッキとの密着性や絶縁層同士の密着性が十分に確保できずに、積層基板としての信頼性が大幅に低下するという問題
10 があった。この問題を解決するためには、メッキ形成前に再度粗化処理をしなければならず、工程が煩雑になる。したがって、従来、高耐熱性と低誘電特性の要求を満たした材料を使用しても、簡単な工程で製造することができ、十分な信頼性を有する逐次多層積層板を得ることは困難であった。

15

<発明の開示>

本発明の目的は、微小バイアホール形成性、耐熱性、低吸水性、誘電特性において、優れた特性を有し、ベアチップ実装などの高密度実装基板用の層間絶縁材料、該層間絶縁材料で形成された層間絶縁膜を有する高密度実装基板、該高密度実装基板を用いた半導体パ
20 ッケージを提供することにある。

また、本発明の目的は、保存安定性、生産性、成形加工性に優れたドライフィルムと、該ドライフィルムを用いた積層板を提供することである。

25

本発明の他の目的は、耐薬品性に優れて、十分な密着性が確保できるために高信頼性の得られる逐次多層積層板を効率よく製造する

方法、及びその方法に使用する素材を提供することである。

- 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、環状オレフィン系単量体に由来する繰返し単位を50モル%以上含む環状オレフィン系重合体を含有する絶縁材料を用いることにより、高密度化による発熱やベアチップ実装などの高密度実装に耐え得る層間絶縁膜が得られることを見出した。この層間絶縁膜は、直径200 μm 以下の層間接続バイアホールを容易に形成することができる。該環状オレフィン系重合体は、ガラス転移温度が通常100℃以上で耐熱性に優れている。
- 10 該環状オレフィン系重合体は、(1) 光線透過率が優れるために、光硬化でバイアホールを形成する際に膜底面部まで効率よく硬化することができ、(2) 耐薬品性に優れるために、バイアホール壁面が膨潤しづらく、(3) レーザー加工の際には、重合体自体に吸収が少ないために感度コントロールが容易で、さらには、分解し易く残留物(スミア)も発生しないなどの理由により微小バイアの形成性に優れた材料であることを見出した。該環状オレフィン系重合体は、低吸水性、誘電特性が従来の材料と比較して最も優れており、加えて、極性基の導入により感光性や密着性を付与することができるため、これらの特性の低下が非常に小さく抑えられて、絶縁信頼性、高速性、
- 20 高周波特性が極めて優れた高密度実装基板が得られる。

また、本発明者らは、優れた諸特性を有するドライフィルムを開発すべく鋭意検討を重ねた結果、数平均分子量が1,000~1,000,000の重合体と硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物を用いて、ドライフィルムを作製したところ、重合体が液状でないために、半硬化させなくてもタックフリーになるので、簡単な工程で生産性良くドライフィルムを製造することができ、ドライフィルム

25

の保存安定性も向上することを見出した。該ドライフィルムを用いてビルドアップ多層積層板を製造すれば、取り扱いが容易なために成形加工性も向上する。

- さらに、本発明者らは、逐次多層積層板の効率的な製造方法、及びその方法に使用する素材を開発するために鋭意検討した結果、樹脂付金属箔の樹脂膜として環状オレフィン系重合体を使用すると、耐薬品性、低吸水性に優れるばかりでなく、配線回路形成やスミア除去後のメッキ密着性及び逐次積層時の密着性が十分に確保でき、その結果として、絶縁層の信頼性が向上し、かつ、複雑な粗面化処理が不要なために、逐次積層が容易に行えることを見出した。

- かくして、本発明によれば、環状オレフィン系単量体に由来する繰返し単位を50モル%以上含む環状オレフィン系重合体を含有し、直径200 μ m以下の層間接続バイアホールを有する高密度実装基板用の層間絶縁材料が提供される。

- 本発明によれば、直径200 μ m以下の層間接続バイアホールを有する高密度実装基板であって、該基板の層間絶縁膜が環状オレフィン系単量体に由来する繰返し単位を50モル%以上含む環状オレフィン系重合体を含有するものであることを特徴とする高密度実装基板が提供される。本発明によれば、上記の高密度実装基板を用いた半導体パッケージが提供される。

- また、本発明によれば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲の環状オレフィン系重合体と硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物から形成されたドライフィルムが提供される。本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を基板上に塗布し、該硬化性樹脂組成物の硬化反応が完全に進行しない条件にて有機溶媒を除去する工程を含むド

ライフィイルムの製造方法が提供される。本発明によれば、該ドライ
フィルムを用いて形成された絶縁層を有し、さらに該絶縁層の表面
に導電層が形成されている積層体が提供される。本発明によれば、
前記ドライフィルムによって形成された絶縁層と導電層とがそれぞ
れ 1 層以上形成され、かつ、導電層同士が、その間の絶縁層に層間
5 接続バイアホールを形成することによって接続されている多層積層
板、及びその製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、金属箔の片面に環状オレフィン系重合
体の膜を形成してなる樹脂付金属箔が提供される。本発明によれば、
10 該樹脂付金属箔を、樹脂膜側を内側に向けて積層してなる積層板が
提供される。本発明によれば、該積層板の金属箔面側に配線パター
ンを形成する工程（A）と、該配線パターン上に該樹脂付金属箔を
樹脂膜側を内側に向けて積層し、次いで、工程（A）と同様にして
配線パターンを形成する工程（B）を含み、工程（B）を 1 回以上
15 繰り返す逐次多層積層板の製造方法が提供される。

本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものでは
ある。

< 発明を実施するための最良の形態 >

20 [環状オレフィン系重合体]

本発明で用いる環状オレフィン系重合体は、重合体の全繰返し単
位中に、環状オレフィン系単量体由来の繰返し単位を含有するもの
である。環状オレフィン系単量体としては、例えば、ノルボルネン
環を有する脂環族系単量体、単環の環状オレフィン、環状共役ジェ
ンなどが挙げられる。これらの環状オレフィン系単量体は、それぞ
25 れ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ使用することができ、

さらには、共重合可能な他の単量体と共重合させることができる。
環状オレフィン系重合体は、主たる繰返し単位として、環状オレフィン系単量体由来の繰返し単位を含有するものが好ましい。環状オレフィン系単量体由来の繰返し単位は、環状オレフィン単量体の繰返し単位だけではなく、該繰返し単位が変性されたものをも包含する。変性としては、水素添加反応や極性基含有不飽和化合物によるグラフト変性反応などが挙げられる。

環状オレフィン系単量体の結合様式は、主鎖中に環状構造を導入し得るものであれば特に限定されず、付加重合及び開環重合のいずれであってもよい。環状オレフィン系重合体としては、例えば、

(1) ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセンなどのノルボルネン環を有する脂環族系単量体の炭素-炭素不飽和結合を付加重合した付加重合体、

(2) ノルボルネン環を有する脂環族系単量体と、 α -オレフィンなどの不飽和単量体とを付加共重合した付加共重合体、

(3) シクロペンテン、シクロヘキセンなどの単環の環状オレフィンの炭素-炭素不飽和結合を付加重合した付加重合体、

(4) シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエンを1, 4-付加重合した付加重合体、

(5) ノルボルネン環を有する脂環族系単量体を開環重合させた開環重合体、及び

(6) これらの水素添加物などが挙げられる。

本発明で使用する環状オレフィン系重合体は、耐熱性に優れていることが好ましい。この点で、環状オレフィン系重合体としては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂が好ましく、特に、ノルボルネン環を

有する脂環族系単量体（すなわち、ノルボルネン系モノマー）を主成分とする付加（共）重合体、及びノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物などの熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂が好ましい。

- 5 環状オレフィン系重合体は、重合体の全繰返し単位中に、環状オレフィン系単量体由来の繰返し単位を通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上含有するものが望ましい。環状オレフィン系重合体は、示差走査熱量計（DSC）で測定したガラス転移温度（T_g）が、通常100℃以上、好ましくは120℃以上、より好ましくは140℃以上であるものが望ましい。
- 10 さらに耐熱性が要求される場合は、T_gは、通常160℃以上、好ましくは180℃以上、より好ましくは200℃以上であるものが望ましい。環状オレフィン系重合体のガラス転移温度が上記範囲にあると、該重合体を用いて形成した絶縁膜上に半導体部品を
- 15 実装する際に、熱や圧力によって絶縁膜が軟化や変形をおこさず、好適である。

- 本発明で使用する環状オレフィン系重合体の分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）で表すと、1,000～1,
- 20 000, 000、好ましくは3,000～500,000、より好ましくは5,000～300,000、最も好ましくは10,000～200,000の範囲である。

- 数平均分子量が過度に小さいと、環状オレフィン系重合体から形成された絶縁膜やドライフィルムの強度が低下して、クラック等が発生する原因となり、逆に、数平均分子量が過度に大きいと、重合
- 25 体の粘度が大きすぎて、成形性や加工性が悪くなり好ましくない。

数平均分子量が上記範囲にあると、絶縁膜やドライフィルムの強度と、粘度及び加工性が適度にバランスされて特に好ましい。

環状オレフィン系重合体は、感光性の付与、金属配線等との密着性向上等を目的として極性基（官能基）を含有するのが好ましい。

- 5 環状オレフィン系重合体に極性基を含有させる方法としては、環状オレフィン系重合体を変性する方法と、極性基を有する環状オレフィン系単量体を（共）重合する方法が挙げられる。

- 本発明で使用する環状オレフィン系重合体は、絶縁材料として優れた特性値が得られるために、以下に記載する物性値を有することが好ましい。

吸水率：

- 環状オレフィン系重合体の吸水率は、通常１％以下、好ましくは０．５％以下、より好ましくは０．３％以下であることが望ましい。より低吸水率が要求される分野では、通常０．１％以下、好ましくは０．０５％以下、より好ましくは０．０２％以下であることが望ましい。吸水率が小さいと、絶縁膜が吸湿し難いために金属配線層のイオンが溶出しにくく、膜の絶縁信頼性が向上する。

誘電率及び誘電正接：

- 環状オレフィン系重合体の誘電率は、１ＭＨｚの測定値で通常４．０以下である。ただし、低誘電率が望まれる場合には、通常３．０以下、好ましくは２．５以下、より好ましくは２．３以下であることが望ましい。環状オレフィン系重合体の誘電正接は、１ＭＨｚの測定値で通常０．１以下である。特に、低誘電正接が求められる分野では、通常０．０１以下、好ましくは０．００５以下、より好ましくは０．０００５以下であることが望ましい。誘電率及び誘電正接は、いずれも重合体の段階で、できるだけ小さい値であることが

好ましい。これらの値が小さいと、配線間のデータの伝送速度が向上したり、伝送損失や発熱が小さくなる。

〔環状オレフィン系単量体〕

- 環状オレフィン系重合体の主成分となる環状オレフィン系単量体
- 5 は、炭素-炭素不飽和結合を有する環状の炭化水素化合物であれば特に限定はされないが、主なものには、(1) ノルボルネン環を有する脂環族系単量体（ノルボルネン系モノマー）、(2) 単環の環状オレフィン系単量体、及び(3) 環状共役ジエン系単量体が挙げられる。

(1) ノルボルネン環を有する脂環族系単量体

- 10 ノルボルネン環を有する脂環族系単量体は、特開平5-320268号公報や特開平2-36224号公報などに記載されているノルボルネン環を有する脂環族系単量体である。これらのノルボルネン環を有する脂環族系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

- 15 ノルボルネン環を有する脂環族系単量体は、(a) 重合反応に関与する炭素-炭素不飽和結合以外の不飽和結合を持たない単量体、(b) 重合反応に関与する炭素-炭素不飽和結合以外の不飽和結合を持つ単量体、(c) 芳香環を持つ単量体、(d) 極性基を有する単量体のいずれでもよい。

- 20 (a) 重合反応に関与する炭素-炭素不飽和結合以外に不飽和結合を持たない単量体の具体例としては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-デシルビシクロ
- 25 [2.2.1]ヘプト-2-エン、などのビシクロ[2.2.1]

- ヘプト-2-エン誘導体；テトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エンなどのテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン誘導体；トリシクロ [4. 3. 1^{2,5}. 0] -デカ-3-エン；5-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロペンチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどの環状置換基を有するビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、などが挙げられる。
- 10 (b) 重合反応に関与する炭素-炭素不飽和結合以外に不飽和結合を持つ単量体の具体例としては、例えば5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ビニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-プロペニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、などの環外に不飽和結合を持つビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体；8-メチリデンテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン、8-ビニルテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン、8-プロペニルテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン、などの環外に不飽和結合を持つテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン誘導体；トリシクロ [4. 3. 1^{2,5}. 0] -デカ-3, 7-ジエン；5-シクロヘキセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロペンテニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどの不飽和結合を持つ環状置換基を有するビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、などが挙げられる。
- 15
- 20
- 25

(c) 芳香環を有する単量体の具体例としては、例えば、5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [6. 5. 1^{2,5}. 0^{1,6}. 0^{8,13}] トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ [6. 6. 1^{2,5}. 0^{1,6}. 0^{8,13}] テトラデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、などが挙げられる。

(d) 極性基 (官能基) を有する単量体の具体例としては、例えば、5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ (ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、などの酸素原子を含む置換基を有するビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体；8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0] -ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロ [4.

4. 1^{2,5}, 1^{7,10}, 0] -ドデカ-3-エン、8-カルボキシテトラシクロ[4. 4. 1^{2,5}, 1^{7,10}, 0] -ドデカ-3-エン、などの酸素原子を含む置換基を有するテトラシクロ[4. 4. 1^{2,5}, 1^{7,10}, 0] -ドデカ-3-エン誘導体；5-シアノビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン、ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、などが挙げられる。

- 10 なお、上記全てのノルボルネン環を有する脂環族系単量体に共通して、さらに炭素数4個以上のアルキル置換基を持つノルボルネン環を有する脂環族系単量体が挙げられる。

(2) 単環の環状オレフィン系単量体

- 15 単環の環状オレフィン系単量体は、炭素-炭素二重結合を環内に一つ有する環状化合物である。その具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどを挙げることができる（特開昭64-66216号公報）。これらの単環の環状オレフィン系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

(3) 環状共役ジエン系単量体

- 20 環状共役ジエン系単量体は、環内に共役系炭素-炭素二重結合を有する環状化合物である。その具体例としては、1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、1, 3-シクロオクタジエンなどを挙げることができる（特開平7-258318号公報）。これらの環状共役ジエン系単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。
- 25

- 環状オレフィン系重合体が付加（共）重合体の場合には、材料の柔軟性を付与する目的で、6-ブチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、6-ヘキシルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、6-デシルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、などの炭素数4以上の長鎖アルキル置換基を有するノルボルネン環を有する脂環族系単量体を共重合するのが好ましい。環状オレフィン系重合体が開環重合体の場合には、耐熱性の点から、テトラシクロ〔4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0〕-ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ〔4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0〕-ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ〔4. 4. 1^{2,5}. 1^{7,10}. 0〕-ドデカ-3-エン、などの2環以上の複素環からなるノルボルネン環を有する脂環族系単量体、ヘキサシクロヘプタデセン系単量体などの3環以上の複素環からなるノルボルネン環を有する脂環族系単量体、または1, 4-メタノー-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、などを使用するのが好ましい。
- 環状オレフィン系単量体と共重合可能な不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2〜12からなる α -オレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレンなどのスチレン類；1, 3-ブタジエン、イソブレンなどの鎖状共役ジエン；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類や一酸化炭素を挙げることができる。このような不飽和単量体としては、環状オレフィン系単量体と共重合が可能であるならば、特に上記のものに限定されるものではない。ノルボルネン環を有する脂環族系単量体とその他の不飽和単量体とを付加共重合させる場合には、その他の不飽和単量体として、前記の α -オレフィン類な

どのビニル化合物が好ましい。

〔極性基含有環状オレフィン系重合体〕

- 環状オレフィン系重合体は、特に金属導体層との密着性を向上させたり、感光性を付与させたり、硬化方法に多様性を持たせたり、
5 架橋密度を上げたり、他の配合剤、樹脂等との相溶性を向上させたり、耐熱性を向上させる等の目的で、極性基（官能基）を含有していることが好ましい。

- 本発明で使用する極性基含有環状オレフィン系重合体の極性基とは、金属や他の樹脂材料との密着性を向上させたり、硬化反応時に
10 硬化点になる機能を有するような極性基であれば特に限定されず、例えば、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エステル基、シラノール基、アミノ基、ニトリル基、ハロゲン基、アシル基、スルホン基などが挙げられる。これらの極性基の中でも、少ない変性率で、密着性や感光性が付与できる点で、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エステル基が特に好ましい。
15

極性基含有環状オレフィン系重合体は、環状オレフィン系重合体に、例えば、下記の３種類の方法によってエポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エステル基などの極性基を導入して得ることができる。

- 20 (１) 環状オレフィン系重合体に、極性基含有不飽和化合物をグラフト反応によって付加させる方法、
(２) 環状オレフィン系重合体中の炭素－炭素不飽和結合に、直接極性基を導入する方法、
(３) 環状オレフィン系重合体中に、極性基を含有する環状オレフィン系単量体を共重合させる方法。
25

以下に、それぞれの極性基の導入方法の詳細を説明する。

(1) 極性基含有不飽和化合物のグラフト反応

極性基含有環状オレフィン系重合体は、環状オレフィン系重合体を、有機過酸化物の存在下に、極性基含有不飽和化合物と反応させることにより得ることができる。極性基含有不飽和化合物としては、
6 特に限定されないが、少量で感光性の付与ができ、かつ、密着性が向上するので、エポキシ基含有不飽和化合物、カルボキシル基含有不飽和化合物、ヒドロキシル基含有不飽和化合物、シリル基含有不飽和化合物などが好ましい。

エポキシ基含有不飽和化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジル等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；エンドーシスービシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、エンドーシスービシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ポリカルボン酸の
15 モノグリシジルエステルあるいはポリグリシジルエステル類；アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、o-アリルフェノールのグリシジルエーテル、m-アリルフェノールのグリシジルエーテル、p-アリルフェノールのグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル類；2-(o-ビニルフェニル)
20 エチレンオキシド、2-(p-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(o-アリルフェニル)エチレンオキシド、2-(p-アリルフェニル)エチレンオキシド、2-(o-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(p-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(o-アリルフェニル)プロピレンオキシド、2-(p-ア
25 ルフェニル)プロピレンオキシド、p-グリシジルスチレン、3, 4-エポキシ-1-ブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-

ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリル-2, 3-エポキシシクロペンチルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、特に高い反応率で該エポキシ基含有不飽和化合物がグラフト付加できるという点で、アリルグリシジルエステル類及びアリルグリシジルーエーテル類が好ましく、アリルグリシジルーエーテル類が特に好ましい。これらのエポキシ基含有不飽和化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

カルボキシル基含有不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの特開平5-271356号公報に記載の化合物を挙げることができる。カルボキシ基含有不飽和化合物には、不飽和カルボン酸誘導体も含まれる。不飽和カルボン酸誘導体としては、例えば、不飽和カルボン酸の酸ハライド、アミド、イミド、酸無水物（例えば、無水マレイン酸）、エステルを挙げることができる。

ヒドロキシル基含有不飽和化合物としては、例えば、アリルアルコール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、3-アリロキシ-1, 2-プロパンジオール、2-アリルジフェノール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどが挙げられる。

シリル基含有不飽和化合物としては、例えば、クロロジメチルビニルシラン、トリメチルシリルアセチレン、5-トリメチルシリル-1, 3-シクロペンタジエン、3-トリメチルシリルアリルアルコール、トリメチルシリルメタクリレート、1-トリメチルシリロ

キシ-1, 3-ブタジエン、1-トリメチルシリロキシシクロペンテン、2-トリメチルシリロキシエチルメタクリレート、2-トリメチルシリロキシフラン、2-トリメチルシリロキシプロペン、アリロキシ-*t*-ブチルジメチルシラン、アリロキシトリメチルシランなどが挙げられる。

有機過酸化物としては、例えば、有機ペルオキシド、有機ペルエステルなどが好ましく使用される。このような有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジミルペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3, 1, 4-ビス(*tert*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、*tert*-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルペルベンゾエート、*tert*-ブチルペルフェニルアセテート、*tert*-ブチルペルイソブチレート、*tert*-ブチルペル-*sec*-オクトエート、*tert*-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、及び*tert*-ブチルペルジエチルアセテートを挙げることができる。

さらに、本発明においては、有機過酸化物としてアゾ化合物を使用することもできる。アゾ化合物の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾイソブチレートを挙げることができる。

これらの中でも、有機過酸化物として、ベンゾイルペルオキシド、ジミルペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシド)ヘキ

シンー 3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、1, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン等のジアルキルペルオキシドが好ましく用いられる。

- 5 これらの有機過酸化物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。有機過酸化物の使用割合は、反応時の仕込み割合で未変性環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.01~20重量部、より好ましくは0.1~10重量部の範囲である。有機過
- 10 酸化物の使用量がこの範囲にあるとき、極性基含有不飽和化合物の反応率、得られた極性基含有重合体の吸水率、誘電特性などの諸物性が高度にバランスされ好適である。

- グラフト変性反応は、特に限定はなく、常法に従って行うことができる。反応温度は、通常0~400℃、好ましくは60~350
- 15 ℃である。反応時間は、通常1分~24時間、好ましくは30分~10時間の範囲である。反応終了後は、メタソール等の貧溶媒を多量に反応系に添加してポリマーを析出させ、濾別洗浄後、減圧乾燥等により得ることができる。

(2) 炭素-炭素不飽和結合の直接変性

- 20 極性基含有環状オレフィン系重合体は、環状オレフィン系重合体中のオレフィン性炭素-炭素不飽和結合を変性して極性基を付加したり、該オレフィン性炭素-炭素不飽和結合に極性基を有する化合物を結合させたりして、極性基を導入することができる。

- 極性基の導入方法に関しては、特開平6-172423号公報に
- 25 記載されているような方法を用いることができる。具体的には、オレフィン性不飽和結合の酸化による方法、分子内に1つ以上の極性

基を含有する化合物のオレフィン性不飽和結合への付加反応による方法、及びその他の方法によってエポキシ基やカルボキシル基、ヒドロキシル基等を導入する方法が挙げられる。

(3) 極性基含有環状オレフィン系モノマーの共重合

- 5 極性基含有環状オレフィンモノマーとしては、特に制限はないが、前述の単量体の説明の中の(d)の極性基を有する単量体を挙げる
ことができる。これらの中でも、共重合のし易いものとして、5-
ヒドロキシメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-
ヒドロキシ-*i*-プロピルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エ
10 ン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-
エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}.
1^{7,10}.]ノドデカ-3-エン、5, 6-ジカルボキシビシクロ[2.
2. 1]ヘプト-2-エン、などのヒドロキシ基、カルボキシル基
またはエステル基を含有する単量体が好ましい。重合触媒及び重合
15 方法は、ノルボルネン環を有する脂環族系単量体の重合触媒及び重
合方法を用いることができる。

(4) 極性基導入率

- 極性基含有環状オレフィン系重合体の極性基導入率は、使用目的
に応じて適宜選択されるが、重合体中の総モノマー単位数を基準と
20 して、通常0. 1~100モル%、好ましくは1~50モル%、よ
り好ましくは5~30モル%の範囲である。極性基含有環状オレフ
ィン系重合体の極性基導入率がこの範囲にあるとき、吸水率、誘電
特性、金属導体層との接着強度が高度にバランスされる。

極性基導入率(変性率:モル%)は、下式(1)で表される。

$$25 \quad \text{極性基導入率} = (X/Y) \times 100 \quad (1)$$

X: (a) グラフトモノマー変性残基全モル数、あるいは

(b) 不飽和結合含有モノマーの全モル数×不飽和結合への極性基付加率、あるいは

(c) 極性基含有モノマーの全モル数。

(いずれも¹H-NMRで測定する。)

- 5 Y : ポリマーの総モノマー単位数 (ポリマーの重量平均分子量 / モノマーの平均分子量)

[硬化性環状オレフィン系重合体組成物]

- 本発明で使用する環状オレフィン系重合体は、硬化剤を加えて硬化性環状オレフィン系重合体組成物とすることができる。環状オレフィン系重合体を硬化型とすることによって、例えば、(1) 金属箔と積層した際に、金属箔と樹脂層との間の線膨張係数の差が小さくなる、(2) 逐次積層板の作成時、電子部品の実装時、及び信頼性試験時に、十分な耐熱性を発揮するなどの利点を得ることができる。硬化剤は、特に限定はされないが、(i) 有機過酸化物、(ii) 熱により効果を発揮する硬化剤、(iii) 光により効果を発揮する硬化剤などが用いられる。
- 10
- 15

- 硬化性環状オレフィン系重合体組成物の硬化手段には、特に制限はなく、例えば、熱、光、及び放射線などを用いて行うことができ、硬化剤の種類は、それらの手段によって適宜選択される。ノルボルネン環を有する脂環族系単量体の付加(共)重合体または開環(共)重合の水素添加物が芳香環を含有するものであると、種々の硬化剤に対する分散性が良好となる。
- 20

- 硬化性環状オレフィン系重合体組成物には、硬化剤以外に、所望により、硬化助剤、難燃剤、その他の配合剤などを配合することができる。
- 25

硬化剤

(1) 有機過酸化物

有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類；
1, 1-ビス(ｔ-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシ
クロヘキサン、2, 2-ビス(ｔ-ブチルペルオキシ) ブタンなど
のペルオキシケタール類；ｔ-ブチルヒドロペルオキシド、2,
5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロペルオキシドなどのハ
イドロペルオキシド類；ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル
-2, 5-ジ(ｔ-ブチルペルオキシ) ヘキサン-3, α , α' -
ビス(ｔ-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル) ベンゼンなどの
ジアルキルペルオキシド類；オクタノイルペルオキシド、イソブチ
リルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；ペルオキシジカー
ボネートなどのペルオキシエステル類；が挙げられる。これらの中
でも、硬化後の樹脂の性能から、ジアルキルペルオキシドが好まし
く、アルキル基の種類は、硬化温度(成形温度)によって変えるこ
とができる。

有機過酸化物の配合量は、特に制限はないものの、架橋反応を効
率良く行わしめ、かつ、得られる硬化物の物性改善を計ること、さ
らには経済性の面などから、環状オレフィン系重合体 100 重量部
に対して、通常 0. 1 ~ 30 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部の
範囲で使用される。この配合量が少なすぎると、架橋が起こりにく
く、十分な耐熱性、耐溶剤を得ることができず、また、多すぎると、
架橋した樹脂の吸水性、誘電特性などの特性が低下するため好まし
くない。有機過酸化物の配合量が上記範囲にある時に、これらの特
性が高度にバランスされて好適である。

(2) 熱により効果を発揮する硬化剤

熱により効果を発揮する硬化剤は、加熱によって架橋反応させうる硬化剤であれば特に限定されないが、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミンビスアジド、酸無水物、ジカルボン酸、多価フェノール、ポリアミドなどが挙げられる。

- 5 具体的な例としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、などの脂肪族ポリアミン；ジアミノシクロヘキサン、3(4)，8(9)ービス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン；1,3ー(ジアミノメチル)シクロヘキサン、メンセンジアミン、
- 10 イソホロンジアミンNーアミノエチルピペラジン、ビス(4ーアミノー3ーメチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4ーアミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ポリアミン；4,4'ージアミノジフェニルエーテル、4,4'ージアミノジフェニルメタン、 α , α' ービス(4ーアミノフェニル)ー1,3ージイソプロピル
- 15 ベンゼン、 α , α' ービス(4ーアミノフェニル)ー1,4ージイソプロピルベンゼン、4,4'ージアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類；4,4ービスアジドベンザル(4ーメチル)シクロヘキサノン、4,4'ージアジドカルコン、2,6ービス(4'ーアジドベンザル)シクロヘキサ
- 20 ノン、2,6ービス(4'ーアジドベンザル)ー4ーメチルーシクロヘキサノン、4,4'ージアジドジフェニルスルホン、4,4'ージアジドジフェニルメタン、2,2'ージアジドスチルベンなどのビスアジド；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノ
- 25 ンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1,2ーシクロヘキサンジカルボン酸、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性環状オレフィン樹脂等の酸無水物類；フマル酸、フタ

ル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸等のジカルボン酸類；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の多価フェノール類；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；等が挙げられる。

これらの硬化剤は、1種でも2種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、脂肪族系ポリアミン及び芳香族系ポリアミンが均一に分散させやすく好ましい。さらに、耐熱性に優れる点では、芳香族ポリアミン類が、また、強度特性に優れる点では、多価フェノール類が特に好ましい。また、必要に応じて、硬化促進剤を配合して、架橋反応の効率を高めることも可能である。

硬化剤の配合量は、特に制限はないものの、架橋反応を効率良く行わしめ、かつ、得られる硬化物の物性改善を計ること、さらには経済性の面などから、環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部の範囲で使用される。硬化剤の量が少なすぎると、架橋が起こりにくく、十分な耐熱性、耐溶剤を得ることができず、また、多すぎると、架橋した樹脂の吸水性、誘電特性などの特性が低下するため好ましくない。硬化剤の配合量が上記範囲にある時に、これらの特性が高度にバランスされて好適である。

硬化促進剤としては、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、イミダゾール類等のアミン類などが挙げられる。硬化促進剤は、硬化速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的で添加される。硬化促進剤の

配合量は、特に制限はないものの、環状オレフィン系重合体 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 30 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部の範囲で使用される。硬化促進剤の配合量がこの範囲にあるときに、架橋密度と、誘電特性、吸水率などが高度にバランスされて好適である。また、これらの中でもイミダゾール類が誘電特性に優れて好適である。

(3) 光により効果を発揮する硬化剤

光により効果を発揮する硬化剤は、g 線、h 線、i 線等の紫外線、遠紫外線、x 線、電子線等の活性光線の照射により、環状オレフィン系重合体と反応し、架橋化合物を生成する光反応性物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、芳香族ビスアジド化合物、光アミン発生剤、光酸発生剤等が挙げられる。

芳香族ビスアジド化合物の具体例としては、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、4, 4'-ジアジドジフェニル、2, 7-ジアジドフルオレン、4, 4'-ジアジドフェニルメタン等が挙げられる。これらは、1 種類でも、2 種類以上組み合わせても使用できる。

光アミン発生剤の具体例としては、芳香族アミンあるいは脂肪族アミンのo-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート体等が挙げられる。より具体的には、アニリン、シクロヘキシルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレント

ラアミン、1, 3-（ジアミノメチル）シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどのオ-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート体が挙げられる。これらは、1種類でも、2種類以上組み合わせても使用できる。

5 上組み合わせても使用できる。

光酸発生剤とは、活性光線の照射によって、ブレンステッド酸あるいはルイス酸を生成する物質であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α -ビス（スルホニル）ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α -スルホニル-
10 -ジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等が挙げられる。これらの活性光線の照射により解裂して酸を生成可能な化合物は、単独でも、2種類以上混合して用いてもよい。

光反応性化合物の配合量は、特に制限はないものの、該重合体との反応を効率良く行わしめ、かつ、得られる架橋樹脂の物性を損な
15 わないこと、さらには、経済性などの面から、環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で使用される。光反応性物質の配合量が少なすぎると、架橋が起こりにくく、十分な耐熱性、耐溶剤を得ること
20 ができず、また、多すぎると、架橋した樹脂の吸水性、誘電特性などの特性が低下するため好ましくない。配合量が上記範囲にあるときに、これらの特性が高度にバランスされて好適である。

硬化助剤

本発明においては、硬化性及び配合剤の分散性をさらに高めるため
25 めに、硬化助剤を使用することができる。

硬化助剤としては、特に限定されるものではないが、特開昭62

— 3 4 9 2 4 号公報等に開示されている公知のものでよく、例えば、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系硬化助剤；N，N-メフェニレンビスマレイミド等のマレイミド系硬化助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系硬化助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系硬化助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系硬化助剤；等が例示される。これらの中でも、アリル系硬化助剤及びメタクリレート系硬化助剤が、均一に分散させやすく好ましい。

硬化助剤の配合量は、硬化剤の種類により適宜選択されるが、硬化剤 1 重量部に対して、通常 0.1 ～ 1.0 重量部、好ましくは 0.2 ～ 0.5 重量部である。硬化助剤の配合量は、少なすぎると硬化が起こりにくく、逆に、多すぎると、硬化した樹脂の電気特性、防湿性等が低下するおそれが生じる。

〔配合剤〕

本発明の環状オレフィン系重合体及び硬化性環状オレフィン系重合体組成物には、所望により、各種配合剤を添加することができる。

20 難燃剤

難燃剤は、必須成分ではないが、層間絶縁膜層やドライフィルム全体の厚みが大きくなる場合には、添加するのが好ましい。難燃剤としては、特に制約はないが、硬化剤によって、分解、変性、変質しないものが好ましく、通常ハロゲン系難燃剤が用いられる。

25 ハロゲン系難燃剤としては、塩素系及び臭素系の種々の難燃剤が使用可能であるが、難燃化効果、成形時の耐熱性、樹脂への分散性、

樹脂の物性への影響等の面から、ヘキサブロモベンゼン、ペンタ
ブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェ
ニル、ヘキサブロモジフェニルオキシライド、オクタブロモジフェニ
ルオキシライド、デカブロモジフェニルオキシライド、ペンタプロモシ
クロヘキサン、テトラブロモビスフェノールA、及びその誘導体 [例
えば、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエー
テル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモ
プロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(プロ
モエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリ
ルエーテル)等]、テトラブロモビスフェノールS、及びその誘導
体 [例えば、テトラブロモビスフェノールS-ビス(ヒドロキシエ
チルエーテル)、テトラブロモビスフェノールS-ビス(2, 3-
ジブロモプロピルエーテル)等]、テトラブロモ無水フタル酸、及
びその誘導体 [例えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビス
テトラブロモフタルイミド等]、エチレンビス(5, 6-ジブロモ
ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド)、トリス-(2, 3-
ジブロモプロピル-1)-イソシアヌレート、ヘキサクロロシク
ロペンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリプロモ
フェニルグリシジルエーテル、トリプロモフェニルアクリレート、
エチレンビストリプロモフェニルエーテル、エチレンビスペンタブ
ロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、
臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキシライド、臭素化エ
ポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリペンタブロモベンジル
アクリレート、オクタブロモナフタレン、ヘキサプロモシクロドデ
カン、ビス(トリプロモフェニル)フマルアミド、N-メチルヘキサ
プロモジフェニルアミン等を使用するのが好ましい。

難燃剤の添加量は、環状オレフィン系重合体 100 重量部に対して、通常 3 ~ 150 重量部、好ましくは 10 ~ 140 重量部、特に好ましくは 15 ~ 120 重量部である。

- 5 難燃剤の難燃化効果をより有効に発揮させるための難燃助剤として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、三塩化アンチモン等のアンチモン系難燃助剤を用いることができる。これらの難燃助剤は、難燃剤 100 重量部に対して、通常 1 ~ 30 重量部、好ましくは 2 ~ 20 重量部の割合で使用する。

硬化性樹脂

- 10 本発明においては、例えば、ドライフィルムの加熱溶融時の粘度特性の向上を目的として、従来から使用されていたエポキシ樹脂などの硬化性樹脂を配合してドライフィルムを加熱溶融圧着する際の粘度コントロールをすることができる。

- 15 硬化性樹脂の具体例としては、例えば、熱硬化型エポキシ樹脂、感光性エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、感光性ポリイミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂などの従来公知の硬化性樹脂を配合できる。

その他のポリマー成分

- 20 本発明においては、環状オレフィン系重合体に、必要に応じて、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂を配合することができる。

ゴム質重合体は、常温（25℃）以下のガラス転移温度を持つ重合体であって、通常のゴム状重合体及び熱可塑性エラストマーが含まれる。ゴム質重合体のムーニー粘度（ML₁₊₄, 100℃）は、使用目的に応じて適宜選択され、通常 5 ~ 200 である。

- 25 ゴム状重合体としては、例えば、エチレン- α -オレフィン系ゴム質重合体；エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体ゴム；

エチレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリソブレン、スチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソプレンのランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル-スチレン共重合体などのジエン系ゴム；ブチレン-イソブレン共重合体などが挙げられる。

熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などを挙げるができる。これらの熱可塑性エラストマーの中でも、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などが好ましく、より具体的には、特開平2-133406号公報、特開平2-305814号公報、特開平3-72512号公報、特開平3-74409号公報などに記載されているものを挙げるができる。

その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテートなどが挙げられる。

これらのゴム状重合体やその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、絶縁材料の特性を損なわないためには30重量部以下であるのが好ましい。

その他の配合剤

本発明の環状オレフィン系重合体及び硬化性環状オレフィン系重合体組成物には、必要に応じて、耐熱安定剤、耐候安定剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、有機または無機の充填剤などのその他の配合剤を適量添加することができる。

具体的には、例えば、テトラキス〔メチレン-3(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、 β -(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2, 2'-オキザミドビス〔エチル-3(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕などのフェノール系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系安定剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒ

ドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル；合成ハイドロタルサイト；アミン系の帯電防止剤；フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤；シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等のカップリング剤；可塑剤；顔料や染料などの着色剤；などを挙げる
5 ことができる。

有機または無機の充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸
15 カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、
20 ポリアミド繊維などを例示できる。

〔層間絶縁材料と高密度実装基板〕

（１）ワニスと溶媒

本発明の高密度実装基板用層間絶縁材料は、通常、環状オレフィン系重合体または硬化性環状オレフィン系重合体組成物を溶媒に溶
25 解させたワニスの状態で用いる。

このとき使用する溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、

エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などを挙げることができる。

- 5 溶媒は、環状オレフィン系重合体、及び必要に応じて配合する各成分を均一に溶解ないしは分散するに足りる量比で用いられ、固形分濃度が通常1～80重量%、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～50重量%になるように調製される。

- 10 本発明においては、上記ワニスを溶液流延法などの手法によりシート（フィルム）にしたり、銅などの金属薄膜上にコートして金属箔付きフィルムの形にして用いることもできる。また補強基材などに含浸させてシート（プリプレグ）の形で用いることもできる。

（2）高密度実装基板

- 15 本発明の高密度実装基板とは、直径が200 μm 以下のバイアホールを有し、かつ、前述の絶縁材料を用いて形成された層間絶縁膜を有するものである。該基板は、バイアホール径を200 μm 以下、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは80 μm 以下、最も好ましくは50 μm 以下にすることで、配線幅及び配線ピッチ（ L/S ）を小さくすることができ、半導体チップを高密度実装すること
20 ができる。また、ベアチップ実装法といって、半導体チップの電極と基板とを直接金線により接続する方法（ワイヤーボンディング； $W. B$ ）や、チップと基板の電極同士を bumps（突起）を介して、ハンダや導電性接着剤等で張り合わせる方法（フリップチップボンディング； $F. C$ ）での実装が可能になる。

- 25 層間絶縁膜の厚みは、通常5～200 μm 、好ましくは10～100 μm 、より好ましくは20～80 μm 、最も好ましくは30～50

μm である。絶縁膜の厚みが薄すぎる場合は、耐マイグレーション性などの絶縁信頼性に問題が生じたり、膜の平坦性が低下する。絶縁膜の厚みが厚すぎる場合は、微少なビアホールを形成するのが困難になる。

5 (3) 基板性能

耐熱性

本発明の高密度実装基板は、半導体部品と基板との接続配線距離を短縮して高速化をはかるために、LSIチップをベアチップ実装する。実装方法は、ワイヤーボンディング、フリップチップボンディング等が挙げられ、ワイヤーボンディングの場合には超音波接続が、フリップチップボンディングの場合には高温ハンダ接続が適用されるが、このときの基板の表面温度は 200°C 以上に上昇する。よって、上記実装温度での絶縁層の機械強度が大幅に低下すると、ボンディングの歩留まりが大幅に低下する。実装温度と材料のガラス転移温度の差が $30\sim40^{\circ}\text{C}$ を越すと、歩留まりは大幅に増加するため、基板に使用される層間絶縁膜のガラス転移温度は、 100°C 以上であることが望ましい。

誘電特性

本発明の高密度実装基板は、特にコンピューターの処理速度を向上させて高速化を達成する目的で使用されるために、高いクロック周波数の中央演算処理装置(CPU)を実装する。よって、使用される実装基板も、CPUの性能を十分に引き出すために低誘電率であることが要求される。また、通信機器では特に高周波領域の波長を使用するために、高周波領域での伝送損失が少なくなるように低誘電正接であることが要求される。したがって、層間絶縁膜を構成する絶縁材料も低誘電率、低誘電正接であることが要求されるが、

本発明の絶縁材料は、1 MHz の測定値で、誘電率 4.0 以下、好ましくは 3.0 以下、誘電正接 0.01 以下、好ましくは 0.001 以下の値が得られる。

吸湿性

- 5 配線層の金属がイオン化して絶縁層に移行する現象（イオンマイグレーション）は、絶縁層中の水分によって大幅に促進され、最終的には絶縁破壊につながる。絶縁材料の吸水率が小さいと、絶縁層の耐マイグレーション性が大幅に向上し、基板の絶縁信頼性が大幅に向上する。基板全体としても低吸水性のものが要求されるが、本
10 発明の基板の吸水率は、0.5% 以下、好ましくは 0.05% 以下のものが得られ好適である。

（４）高密度実装基板の構成

- 高密度実装基板の構成は、特別な限定はないが、主に支持体及び放熱板としての機能を有するコア基板の少なくとも片面上に逐次積
15 層した高密度配線層を有するものや、補強基材に含浸させたシートを多層積層したものが挙げられる。具体的には、例えば、「高木清：“近年の MCM 実装基板技術の動向”，回路実装学会誌，Vol. 11，No 5，1996。」に記載されている SLC 基板（日本アイ・ビー・エム株式会社）、ALIVH 多層プリント配線板（松下
20 電器産業株式会社）などに代表されるものなどが挙げられる。

コア基板としては、金属板、セラミック基板、シリコンウエハ基板、プリント配線基板などが使用される。コア基板には、配線パターンが形成されていてもよい。

（５）高密度実装基板の製造

- 25 高密度実装基板の製造法としては、①コア基板の上に、層間絶縁膜と金属配線層を形成していく方法と、②補強基材を含むシートを

複数枚重ねて、加熱加圧していく方法がある。

① コア基板上に層間絶縁膜を形成する方法

- 5 コア基板上に層間絶縁膜を形成する方法としては、(a) 前述の絶縁材料をスピコートやカーテンコートなどのような溶液コート法を用いて積層していくビルドアップ（逐次積層）法、(b) フィルム上に加工したシートを複数枚重ねて加熱加圧して積層する方法が挙げられる。

(a) ビルドアップ（逐次積層法）

- 10 層間絶縁膜の形成方法は、前述の絶縁材料をコア基板上にスピコートやカーテンコート法（キャストイング法）にて塗布して、90～100℃程度で60秒～10分程度プリベークを行い、3～100 μm の第1の層間絶縁膜を形成する。

- 15 絶縁膜へのバイアホールの形成は、絶縁材料が熱硬化型の場合は、絶縁膜を完全硬化させた後、エキシマレーザーやCO₂レーザー、UV-YAGレーザーなどで直径5～150 μm のバイアホールを形成する。絶縁材料が光硬化型の場合は、フォトマスクを使用して、例えば波長365 nmの紫外線を150 mJ / cm^2 程度の照射条件で照射した後、トルエン等の有機溶媒を用いて現像して、直径5～150 μm のバイアホールを形成し（フォトリソグラフィー法）、さらに
20 絶縁膜を完全硬化させる。

金属導体層の形成は、バイアホールの形成された絶縁膜上に、20～100 μm の導体幅及び導体間隙を有する金属導体パターンを形成する。

- 25 以下、上記の操作を繰り返すことによって、1～20層の層間絶縁膜層を形成できる。

(b) シート積層法

シート積層法の場合、層間絶縁膜の形成方法は、絶縁材料を予めキャスト成膜法等の方法により形成し、半硬化させた $3 \sim 100 \mu\text{m}$ のシートを形成する。

- 5 上記シートを前述のコア基板上にプレス等を用いて加熱加圧によって硬化させながら接着する、以下、接続バイアの形成をレーザーによって行う以外は、ビルドアップ法と同様な方法で金属導体層を形成する。以下、同様の方法で第2の層間絶縁膜の形成する。この操作を繰り返すことによって $1 \sim 20$ 層の層間絶縁膜層を形成できる。

- 10 ②補強基材を含むシートによって層間絶縁膜を形成する方法

- 補強基材を含むシートによって層間絶縁膜を形成する場合は、レーザーでバイアホール形成が可能な補強基材に前述の絶縁材料を含浸し、溶液を除去乾燥させたシート（プリプレグ）を形成し、シート積層法と同様の方法によって金属導体パターンを形成しながらプリプレグを複数枚重ねて、加熱加圧積層して形成される。
- 15

以上の各種方法の中でも、より高密度の多層配線層を形成するためには、より微小バイアホール形成が可能なビルドアップ（逐次積層）法により、層間絶縁層を形成するのが好ましい。

- 環状オレフィン系重合体が高いガラス転移温度を有する場合には、上記各々の層間絶縁膜の形成は、特に硬化させなくても可能である。
- 20

（6）半導体パッケージ

- 本発明においては、上記高密度実装基板を用いること以外は、公知の方法によって半導体パッケージが製造される。例えば、前述の高密度実装基板の少なくとも片面上に、前述の実装方法でLSIチップなどの半導体部品を実装し、特に半導体部品電極と高密度実装基板の電極との接続部分をエポキシ樹脂等の封止材料で封止する。
- 25

次に、上記半導体部品が実装された基板は、片面（主には実装されている部品数が少ない面）に、金属配線によって複数の電極がエリア上に配置され、例えば、ハンダボール等の接続部材が設置される。

- 5 以上の方法によって製造された半導体部品と高密度実装基板と接続部材の一体型部品のことを半導体パッケージという。特に2個以上の複数の半導体部品を実装するパッケージは、マルチ・チップ・モジュール（MCM）としてコンピューターや通信機器に使用すると有効である。これらのパッケージ及びモジュールは前述の接続部材を介して、さらにマザーボード（通常のプリント配線板）に接続
- 10 されるか、そのままマザーボードとしても使用できる。

接続部材がハンダボールの場合は、特にボール・グリッド・アレイ（BGA）としてコンピューターや通信機器に搭載されている。

〔ドライフィルム〕

（1）ドライフィルムの形態

- 15 ドライフィルムの形態は、硬化性環状オレフィン系重合体組成物（硬化性樹脂組成物）をキャスト製膜法などによってフィルム状に成形し、溶媒が完全に除去された状態で提供される。

- 硬化剤は、硬化性樹脂組成物中に均一分散または溶解している。硬化剤は、全く硬化していなくても半硬化状態でもよいが、積層時
- 20 に加熱溶融して圧着するためには、完全に硬化していない方が粘度特性が向上して好ましい。

- ドライフィルムの厚さは、特に限定されないが、通常10～200 μm 、好ましくは20～100 μm 、より好ましくは30～80 μm である。この厚さが小さすぎると、絶縁信頼性が低下したり、平坦化が困難であったり、ビルドアップを行うことが困難であったり
- 25 して好ましくない。この厚さが厚すぎると、微小バイアホールが形

成しづらい、残留応力が残り易い、などの問題が生じて好ましくない。厚さが上記範囲にあると、これらの特性が高度にバランスされて好適である。

- ドライフィルムを形成する方法としては、特に限定されないが、
- 5 例えば、重合体を含む各成分を溶媒に溶解もしくは分散させたワニスを平坦な基板上に塗布、乾燥させる方法（キャスト製膜法）等が挙げられる。用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、*o*、*m*、*p*-キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、ブチルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、*o*、*m*、*p*-ペン
- 10 ゾニトリルなどの芳香族系溶媒；シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの炭化水素系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレン、クロロベンゼン、*o*、*m*、*p*-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒；テトラヒドロフラン（THF）、テトラヒドロピラン、アニソール、ジメトキシ
- 15 シエタンなどのエーテル系溶媒；メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸フェニル、安息香酸フェニルなどのエステル系溶媒等が使用できる。乾燥速度を調整するなどの目的で、これらの溶媒を混合して用いてもよい。また乾燥工
- 20 程の際に一部樹脂を硬化させて積層工程時の樹脂の流動特性を調節することもできる。

（２）多層積層板

- 本発明のドライフィルムを用いて積層基板を製造する方法は、従来公知の多層積層板の製造方法をそのまま適用することができる。
- 25 その方法を、以下に説明する。

基板

まず、ドライフィルムを、コアとなる基板（コア基板）上に積層する。基板は、特に限定されないが、例えば、通常のプリント配線板に使用される両面銅張積層基板、片面銅張積層基板、メタル基板、セラミック基板、シリコンウエハ基板などが挙げられる。これらの
5 コア基板上には、あらかじめ回路パターンを形成しておいてもよい。

基板へのパターンの形成方法としては、例えば、セラミックやシリコンウエハ基板の表面をスパッタクリーニングし、基板の少なくとも一面に、アルミニウムをスパッタ法で厚さ $4\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで形成し、さらにその上にクロムを $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚さに連続製膜して不動態膜を形成し、次に、クロムとアルミニウムを選択エッチングして第一の金属配線を形成したものが用いることができる。また、より汎用的に使用する場合には、通常のガラスエポキシ銅張積層基板をベース基板として使用し、第1配線層もガラスエポキシ銅張配線板上に無電解メッキ、電解メッキの順に厚み十数 μm の銅配線を
10 形成する。

積層板の製造

上記コア基板の少なくとも片面上に、本発明のドライフィルムを積層することによって積層板が製造できる。積層は、一般に加熱加圧（加熱プレス）または真空圧着することにより行われるが、接着剤を用いてもよい。特に高密度化を要求する場合は、ドライフィルムの厚みも薄くなるために、加熱プレスよりも真空圧着の方が、気泡の混入、積層斑などが防止できて好ましい。真空圧着の場合は、真空ラミネーターなどを用いるのが好ましい。

多層積層板の製造方法

25 ① 積層板へのドライフィルムの逐次積層

積層されたドライフィルムは、下記に示すような方法で、硬化及

- び層間接続バイアホール形成がなされ、表面に配線回路パターンを形成するとともに、下記に示す方法によって、各配線層間の電氣的接続を行う。さらにその上にドライフィルムを積層した後に、前述同様の方法で配線パターンを形成し、これらの操作を一回以上繰り返すことで多層積層板が製造される。

②樹脂の硬化及び層間接続バイアホールの形成

基板上に積層された硬化性樹脂組成物は、耐熱性の向上及び線膨張係数の低減を目的として硬化をさせる。樹脂の硬化は、光硬化によって行っても、熱硬化によって行ってもよい。

10 (a) 光による硬化の場合

- 光による硬化の場合には、マスクフィルムを真空中で密着させて、紫外光などで露光する。露光条件は、樹脂の特性と膜の厚さにより適宜設定される。露光後は適宜選択した現像液を用いて現像して、層間接続バイアホールを形成する。バイアホール形成後に、さらに
- 15 樹脂を完全に硬化させるために、紫外線または熱によりキュアを行うのが好ましい。

(b) 熱による硬化の場合

- 熱硬化型（非感光性）のドライフィルムの場合は、フィルムを圧着後に加熱による完全硬化を行った後、レーザー光線によって層間
- 20 接続バイアホールを形成する。レーザー光線によるバイアホール形成は、レーザーを走査して、樹脂を化学的に分解しながら形成する。レーザーとしては、エキシマレーザー、炭酸ガスレーザー、UVYAGレーザーなどが挙げられるが、炭酸ガスレーザーが主として用いられる。

25 ③導電層（配線回路パターン）の形成

配線パターンの形成方法は、従来公知のプリント配線板への配線

- パターンの形成方法をそのまま利用することができる。通常は、層間接続バイアホール形成後に化学メッキが施される。具体的には、メッキレジストを塗布後にパターン形成を行い、メッキ（無電解メッキ、電解メッキの順）あるいはスパッタリング等の手段によって、
- 5 配線回路用の導電層を形成する。化学メッキによる配線パターンの形成と同時に、層間接続バイアホール壁面にも化学メッキを施して、各配線層間の電氣的接続を行う。

④ドライフィルムの積層方法

- コア基板あるいはドライフィルムが積層された積層板にドライフィルムをビルドアップする方法としては、特に限定されないが、前述の如くに熱ロールラミネーション、熱プレス、真空ラミネーション等が挙げられる。
- 10

用途

- 以上の如くに形成された逐次多層積層板は、高信頼性、耐熱性、誘電特性等に優れた実装基板を必要とするコンピューターなどの情報処理や情報通信分野において、特に高密度実装基板や半導体パッケージ基板として有効である。
- 15

〔樹脂付金属箔〕

（１）金属箔

- 本発明に使用される金属箔は、導電層として使用できるものであればどのようなものも用いることができ、例えば、銅箔、アルミ箔、錫箔、金箔などが挙げられる。入手及びエッチングが容易なことから、銅箔、アルミ箔が好ましく、銅箔が最も好ましい。用いられる金属箔の厚みは、通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が適当であり、好ましくは $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ である。
- 20
- 25

金属箔の厚みが薄すぎると、樹脂層と金属箔の線膨張係数の差に

より金属箔にクラックが入るといった問題が生じ、厚すぎると、微細配線形成が困難になる。金属箔の面のうち、樹脂層の形成される側の面は、該樹脂との密着性を向上させる目的で、薬品や物理処理による粗面化処理及び／またはカップリング処理されていてもよい。

- 5 銅張プリント配線板製造用として販売されている粗面化処理電解銅箔は、本発明の樹脂付銅箔の製造にそのまま用いることができる。

(2) 逐次多層積層板

- 本発明の樹脂付金属箔を用いて逐次多層基板を製造する方法は、従来公知の逐次積層（ビルドアップ）基板の製造方法をそのまま適用
10 用することができる。その方法を以下に説明する。

基板

- まず、樹脂付金属箔をコアとなる基板（コア基板）上に積層する。基板は、特に限定されないが、例えば、通常のプリント配線板に使用される両面銅張積層基板、片面銅張積層基板、メタル基板、セラミック基板、シリコンウエハ基板などが挙げられる。これらのコア
15 基板上には、あらかじめ回路パターンを形成しておいてもよい。

- 基板へのパターンの形成方法としては、例えば、セラミックやシリコンウエハ基板の表面をスパッタクリーニングし、上記基板の少なくとも一面に、アルミニウムをスパッタ法で4 μm 程度まで形成し、さらにその上にクロムを0.15 μm 程度の厚さに連続製膜して不動態膜を形成し、次に、クロムとアルミニウムを選択エッチングして第一の金属配線を形成したものが用いることができる。また、より汎用的に使用する場合には、通常のガラスエポキシ銅張積層
20 基板をベース基板として使用し、第1配線層もガラスエポキシ銅張配線板上に無電解メッキ、電解メッキの順に厚み十数 μm の銅配線を形成する。

積層板の製造

上記コア基板の少なくとも片面上に本発明の樹脂付金属箔を、樹脂膜が内側になるように積層することによって、積層板が製造できる。積層は、一般に加熱加圧することにより行われるが、接着剤を用いてもよい。

逐次多層積層板の製造方法

① 積層板への樹脂付金属箔の逐次積層

積層された樹脂付金属箔は、下記に示すような方法で、金属箔の少なくとも一部を除去して、該金属箔面側に配線回路パターンを形成した後に、下記に示す方法によって各配線層間の電氣的接続を行う。さらにその上に樹脂付金属箔を樹脂膜が内側になるように積層した後に、前述同様の方法で配線パターンを形成し、この操作を一回以上繰り返すことで逐次多層積層基板が製造される。

② 樹脂の硬化

金属箔に形成された環状オレフィン系重合体（樹脂）は、耐熱性の向上及び線膨張係数の低減を目的として硬化剤を配合して熱硬化をさせるのが好ましい。

環状オレフィン系重合体の熱硬化は、加熱加圧接着と同時に進行してもよいし、加熱加圧接着の後に別途加熱して行うこともできる。

重合体の硬化は、逐次積層の際に行ってもよいし、逐次積層の際には完全硬化させずに、全ての積層工程を終了した後に、一括して加熱硬化させてもよい。ただし、回路パターン形成やスミア除去処理時のエッチング処理における耐薬品性を向上させるためには、逐次積層の際にその都度完全硬化させるのが好ましい。

③ 配線回路パターンの形成

本発明の樹脂付金属箔への配線回路パターン形成方法は、以下に

示す通り2種類の方法が挙げられる。第1の方法としては、該樹脂付金属箔をコア基板に加熱加圧接着して硬化させた後、金属箔上にエッチングレジストを塗布し、パターン形成した後に、エッチング液によって不溶部分の金属箔を除去する。配線パターン上に残されたエッチングレジストを剥離した後、形成された金属箔の配線回路パターンは、そのまま導体層として使用されるか、層間接続パイアホール形成後に化学メッキが施される。第2の方法としては、同様に該樹脂付金属箔をコア基板に加熱加圧接着して硬化させた後、金属箔全体をエッチング液によって剥離した後、メッキレジストを塗布後にパターン形成を行い、メッキ（無電解メッキ、電解メッキの順）あるいはスパッタリング等の手段によって配線回路用の導電層を形成する。

④樹脂付金属箔の積層方法

コア基板あるいは樹脂付金属箔が加熱加圧接着された逐次多層積層板に、樹脂付金属箔加熱加圧接着する方法としては、特に限定されないが、熱ロールラミネーションと熱プレスが挙げられる。

用途

以上の如くに形成された逐次多層積層板は、高信頼性、耐熱性、誘電特性等に優れた実装基板を必要とするコンピューターなどの情報処理や情報通信分野において、特に高密度実装基板や半導体パッケージ基板として有効である。

<実施例>

以下に、製造例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。以下の各例において、「部」及び「%」は、特に断りのない限り、重量基準である。

- 5 各種物性の測定法は、次のとおりである。

(1) ガラス移転温度は、示差走査熱量法(DSC法)により測定した。

- (2) 分子量は、特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

(3) 共重合比率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(4) エポキシ基含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定し、前記の式1により算出した。

- (5) カルボキシ基含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定し、前記の式15 1により算出した。

(6) ヒドロキシル基含有率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定し、前記の式1により算出した。

(7) 金属との密着性は、JIS C6481に従って、 $18\mu\text{m}$ の銅メッキ層の1cm幅ピール強度を測定した。

- 20 (8) 耐湿性の評価は、温度 85°C 、相対湿度 85% の条件で1, 000時間放置し、その後1kVの電圧を層間に印加して不良率を測定した。

- (9) 耐熱性の評価は、ビルドアップ(逐次積層)基板上にLSIチップをワイアボンディングした際の歩留まりを測定した。耐熱性の不十分なものは、ワイアボンディング時の熱で基板が変形して、
25 接続歩留まりが低下する。

(10) 誘電率及び誘電正接は、JIS K6911に従って、1MHzで測定した。

(11) 吸水率は、JIS K7209に従って、キャスト法により製造した直径50mm、厚さ3mmの円盤形の試験片を用いて測定した。

〔製造例1〕

(エポキシ変性ノルボルネン系共重合体の製造)

<重合>

米国特許第5,468,819号明細書に記載されている公知の方法によって2-ノルボルネン(NB)と5-デシル-2-ノルボルネン(DNB)との付加共重合体〔ポリスチレン換算で数平均分子量(Mn)=69,200、重量平均分子量(Mw)=132,100、共重合組成比=NB/DNB=76/24(モル比)、Tg=260℃〕を得た。

15 <エポキシ変性>

上記で得られたノルボルネン系共重合体28部、5,6-エポキシ1-ヘキセン10部、及びジクミルベルオキシド2部をt-ブチルベンゼン130部に溶解し、140℃で6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を300部のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固したエポキシ変性重合体を100℃で20時間真空乾燥し、エポキシ変性ノルボルネン系共重合体を26部を得た。この樹脂の分子量は、Mn=72,600、Mw=198,400で、Tgは265℃であった。このエポキシ変性ノルボルネン系共重合体の¹H-NMRにて測定したエポキシ基含有率は、ポリマーの繰り返し構造単位当たりで2.4%であった。このエポキシ変性ノルボルネン系共重合体15部と光反応性物質(光硬化剤)として4,

4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン0.6部をキシレン45部に溶解させたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

[製造例2]

- 5 (エポキシ変性ノルボルネン/エチレン共重合体の製造)

<重合>

特開平7-292020号公報に記載されている公知の方法によって、NBとエチレンの付加共重合体〔 $M_n = 66$, 200 , $M_w = 142$, 400 、共重合組成比=NB/エチレン=63/37(モル比)、 $T_g = 184^\circ\text{C}$]を得た。

<エポキシ変性>

上記で得られたノルボルネン/エチレン共重合体30部、5,6-エポキシ-1-ヘキセン10部、及びジクミルベルオキシド2部をトールベンゼン130部に溶解し、 140°C で6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を300部のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固したエポキシ変性重合体を 100°C で20時間真空乾燥し、エポキシ変性ノルボルネン/エチレン共重合体29部を得た。この樹脂の分子量は、 $M_n = 82$, 400 , $M_w = 192$, 300 で T_g は 185°C であった。このエポキシ変性ノルボルネン系共重合体の $^1\text{H-NMR}$ にて測定したエポキシ基含有率は、ポリマーの繰返し構造単位当たりで2.4%であった。このエポキシ変性ノルボルネン系共重合体15部と光反応性物質として4,4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン0.6部をキシレン45部に溶解させたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

[製造例 3]

(エポキシ変性ノルボルネン系共重合体の製造)

<重合>

- 5 5-デシル-2-ノルボルネン 26 部の代わりに 5-ヘキシル-
2-ノルボルネン (HNB) 18 部を用い、かつ、5-エチリデン-
2-ノルボルネン (ENB) 3 部を加えた以外は、製造例 1 と同
様にして重合を行った。21 部のノルボルネン系共重合体 ($M_n =$
71, 100、 $M_w = 107, 000$ 、共重合組成比 = NB/HNB
/ $ENB = 74/23/3$ (モル比)、 $T_g = 323^\circ C$) を得た。

10 <エポキシ変性>

- 上記で得られたノルボルネン系共重合 30 部を 120 部のトルエ
ンに加え、 $120^\circ C$ に加熱して溶解し、 t -ブチルヒドロペルオキ
シド 1.2 部とヘキサカルボニルモリブデン 0.09 部を加えて 2
時間還流した。これを 100 部の冷メタノール中に注ぎ、反応生成
15 物を凝固させた。凝固したエポキシ変性重合体を $80^\circ C$ で 20 時間
真空乾燥し、エポキシ変性ノルボルネン系共重合体 30 部を得た。
このエポキシ変性ノルボルネン系共重合体の $M_n = 85, 200$ 、
 $M_w = 154, 600$ 、 $T_g = 328^\circ C$ で、 ^1H-NMR にて測定し
た不飽和結合へのエポキシ変性率は、100% であり、ポリマーの
20 繰り返し構造単位当たりのエポキシ基含有率は 3.0% であった。
このエポキシ変性ノルボルネン系共重合体 15 部と光反応性物質と
して 4, 4'-ビスアジドベンザル (4-メチル) シクロヘキサノ
ン 0.6 部をキシレン 45 部に溶解させたところ、沈殿を生じるこ
となく均一な溶液となった。

25 [製造例 4] (マレイン酸変性ノルボルネン共重合体)

<マレイン酸変性>

製造例 1 で得られたノルボルネン系共重合体 30 部を 150 部のトルエンに加え、120℃に加熱して溶解し、無水マレイン酸のトルエン溶液（3 部 / 100 部）、及びジクミルペルオキシドのトルエン溶液（0.3 部 / 45 部）を徐々に添加して、4 時間反応した。

- 5 これを 600 部の冷メタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固した変性重合体を 80℃で 20 時間真空乾燥し、マレイン酸変性ノルボルネン系共重合体 30 部を得た。この樹脂の $M_n = 73$ 、 100 、 $M_w = 162$ 、 400 、 $T_g = 266^\circ\text{C}$ で、 $^1\text{H-NMR}$ にて測定したポリマーの繰り返し構造単位当たりのマレイン酸含有率は 2.5% であった。このマレイン酸変性ノルボルネン系共重合体
- 10 15 部と、架橋助剤として 9 部のトリアリルシアヌレート、ペルオキサイドとして 1.2 部の 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 をキシレン 45 部に溶解させたとこ
- ろ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

- 15 [製造例 5] (ヒドロキシ変性 NB / HNB / ENB 共重合体)
<ヒドロキシ変性>

- 製造例 3 で得られたノルボルネン系共重合体 30 部を 300 部のトルエンに加え、120℃に加熱して溶解し、90% 酢酸 50 部と 30% 過酸化水素水 7.5 部を徐々に滴下して 2 時間還流した。次
- 20 いで、水酸化ナトリウム溶解メタノールで中和処理した後、700 部のアセトン中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固した変性重合体を 80℃で 20 時間真空乾燥し、ヒドロキシ変性ノルボルネン系共重合体 30 部を得た。この樹脂の $M_n = 82$ 、 100 、 $M_w = 133$ 、 400 、 $T_g = 328^\circ\text{C}$ で、 $^1\text{H-NMR}$ にて測定した不飽
- 25 和結合のヒドロキシ変性率は 100% であり、ポリマーの繰り返し構造単位当たりのヒドロキシ基含有率は 3.0% であった。このヒ

ドロキシ変性ノルボルネン系共重合体 15 部と、9 部のトリアリルシアヌレート 9 部、1. 2 部の 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 をキシレン 45 部に溶解させたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

5 [製造例 6]

<重合>

特開平 4-77520 号公報記載の公知の方法により、メチルメトキシテトラシクロドデセンの開環重合及び水素添加反応を行い、
10 水素添加率 100%、ポリスチレン換算による数平均分子量 (M_n) = 16,400、重量平均分子量 (M_w) = 58,100、 T_g = 172℃の開環重合体水素添加物を得た。

得られた開環重合体水素添加物 15 部、硬化助剤として 9 部のトリアリルシアヌレート、1. 2 部の 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 をキシレン 45 部に溶解さ
15 せたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

[製造例 7]

<重合>

特開平 7-258318 号公報記載の公知の方法によりシクロヘキサジエンの付加重合及び水素添加反応を行い、ポリスチレン換算
20 で数平均分子量 (M_n) = 48,300、重量平均分子量 (M_w) = 72,200、 T_g = 218℃の重合体を得た。得られた環状共役ジエン系重合体水素添加物の ^1H-NMR による水素添加率は 85%であった。

<エポキシ変性>

25 上記で得られた環状共役ジエン系重合体水素添加物 30 部を 120 部のトルエンに加え、120℃に加熱して溶解し、tert-ブチルヒド

- ロペルオキシド 1.2 部とヘキサカルボニルモリブデン 0.09 部を加えて 2 時間還流した。これを 300 部の冷メタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固したエポキシ変性重合体を 80℃で 20 時間真空乾燥し、エポキシ変性環状共役ジエン系重合体水素添加物 30 部を得た。このエポキシ変性環状共役ジエン系重合体水素添加物の $M_n = 68, 200$ 、 $M_w = 122, 100$ 、 $T_g = 220$ ℃で、 ^1H-NMR にて測定した不飽和結合へのエポキシ変性率は 100%であり、ポリマーの繰り返し構造単位当たりのエポキシ基含有率は 15%であった。得られた環状共役ジエン系重合体水素添加物 15 部と光反応性物質として 4, 4'-ビスアジドベンザル (4-メチル)シクロヘキサノン 0.6 部をキシレン 45 部に溶解させたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

[製造例 8] (開環重合体水素添加物)

<重合>

- 15 特開平 4-363312 号公報記載の公知の方法によって、テトラシクロドデセンと 8-メチルテトラシクロドデセンの開環重合及び水素添加を行い、ポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) = 31, 200、重量平均分子量 (M_w) = 55, 800、 $T_g = 158$ ℃の開環共重合体水素添加物を得た。得られたポリマーの ^1H-NMR による水素添加率は、99%以上であった。

<エポキシ変性>

- 上記で得られた開環共重合体水素添加物 28 部、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン 10 部、及びジクミルペルオキシド 2 重量部を *t*-ブチルベンゼン 130 部に溶解し、140℃で 6 時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を 300 部のメタノール中に注ぎ、反応生成物を凝固させた。凝固したエポキシ変性重合体を 100℃で 20

時間真空乾燥し、エポキシ変性開環共重合体水素添加物を28部得た。このエポキシ変性開環共重合体水素添加物の分子量は、 $M_n = 38,600$ 、 $M_w = 85,100$ で、 T_g は 165°C であった。このエポキシ変性開環共重合体水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ にて測定したエポキシ基含有率は、ポリマーの繰り返し構造単位当たりで2.0%であった。エポキシ変性開環共重合体水素添加物15部と光反応性物質として4,4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン0.6部をキシレン45部に溶解させたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

10 [製造例9]

特開平2-173112号公報記載の公知の方法によってTCDとエチレンの付加重合を行い、付加共重合体($M_n = 46,200$ 、 $M_w = 87,500$ 、共重合組成比=TCD/エチレン=40/60(モル%)、 $T_g = 143^\circ\text{C}$)を得た。

- 15 得られたポリマー50部、5,6-エポキシ-1-ヘキセン6部、及びジクミルベルオキシド1.5部をシクロヘキサノール20部中に溶解し、オートクレーブ中にて、 150°C で1.5時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を240部のイソプロピルアルコール中に注ぎ、反応生成物を凝固させ、次いで、 100°C で20時間真空乾燥して、エポキシ基含有ノルボルネン系共重合体50部を得た。
- 20 このエポキシ基含有ノルボルネン系共重合体の M_n は55,400、 M_w は100,600で、 T_g は 148°C であった。このエポキシ基含有ノルボルネン系共重合体の $^1\text{H-NMR}$ にて測定したエポキシ基含有率は、ポリマーの繰り返し構造単位当たりで1.2%であった。

25 得られたエポキシ基含有ノルボルネン系共重合体15部と光反応

性物質として4, 4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン0.6部をキシレン45部に溶解させたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

製造例1～9で得られた各樹脂のモノマー構成、分子量、極性基、変性率を表1に示す。

10

15

20

25

表 1

	ベースポリマー(※1)	共重合比(※2)	Mn	Mw	Tg(°C)	極性基	変性率(※3)	Mn	Mw	Tg(°C)
製造例 1	NB/DNB	76/24	69,200	132,100	260	111	2.4	72,600	198,400	265
製造例 2	NB/111	63/37	66,200	142,400	184	111	2.4	82,400	192,300	185
製造例 3	NB/HNB/ENB	74/23/3	71,100	107,000	323	111	3.0	85,200	154,600	328
製造例 4	NB/DNB	76/24	69,200	132,100	260	111	2.5	73,100	162,400	266
製造例 5	NB/HNB/ENB	74/23/3	71,100	107,000	323	111	3.0	82,100	133,400	328
製造例 6	111/111/TCD	100	18,500	48,700	—	111	100.0	19,400	58,100	172
製造例 7	111/111/111	100	48,300	72,200	218	111	15.0	68,200	122,100	220
製造例 8	TCD/111/TCD	46/54	31,200	55,800	158	111	2.0	38,600	85,100	165
製造例 9	TCD/111	40/60	46,200	87,500	143	111	1.2	55,400	100,600	148

(脚注)

NB: ノルボルネン、

DNB : デシルノルボルネン、
HNB : ヘキシルノルボルネン、
ENB : エチリデンノルボルネン、
TCD : テトラシクロドデセン。

5 [実施例 1]

< 層間絶縁膜の形成 >

製造例 1 で得られた均一な溶液を孔径 0. 22 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製精密フィルターでろ過して、硬化性重合体組成物を得た。この溶液をスピナーを使用して、ガラスエポキシ 4 層基板上に塗布したのち、80℃で90秒間プリバークして膜厚 40 μm の塗膜 (絶縁層) を形成させた。この塗膜に、バイアホール形成用のテストパターンマスクを用いて、365 nm での光強度が 150 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、シクロヘキサンを
10 用いて現像し、直径 50 μm のバイアホールを形成した。その後、
15 オープン中窒素下にて 220℃、4 時間加熱キュアを行った。次に、この塗膜表面に全面銅メッキを行い膜厚 15 μm の銅層を形成した後、レジストを塗布し、配線パターン用のマスクを用いて露光後現像を行った。これを過硫酸アンモニウム水溶液に浸して銅のエッチングを行い、レジストの剥離を行って銅配線を形成させた積層
20 体を得た。上記の①層間絶縁層の塗布、②バイアホールの形成、及び③銅配線層の形成工程を繰り返して、3 層の配線回路基板積層体を得た。得られた積層体について、バイアホール形成性、誘電特性、吸水率、耐熱性、銅配線との密着性、耐湿性を測定した。結果を表 2 に示す。

25 [実施例 2]

製造例 2 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様

な方法で3層回路基板積層体を形成して、評価した。結果を表2に記載する。

[実施例3]

製造例3で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例1と同様な方法で3層回路基板積層体を形成して、評価した。結果を表2に記載する。

[実施例4]

製造例4で得られた均一な溶液を孔径0.22 μm のPTFE製精密フィルターでろ過して硬化性重合体組成物を得た。この溶液をスピナーを使用して、ガラスエポキシ4層基板上に塗布したのち、80℃で90秒間プリベークして膜厚40 μm の塗膜(絶縁層)を形成させた。この塗膜をさらに220℃、4時間で完全に加熱硬化させた後、UV-YAGレーザーを用いて直径50 μm のバイアホールを形成した。次に、この塗膜表面に全面銅メッキを行い膜厚15 μm の銅層を形成した後、レジストを塗布し、配線パターン用のマスクを用いて露光後現像を行った。これを過硫酸アンモニウム水溶液に浸して銅のエッチングを行い、レジストの剥離を行って銅配線を形成させた積層体を得た。上記の①層間絶縁層の塗布、②バイアホールの形成、及び③銅配線層の形成工程を繰り返して、3層の配線回路基板積層体を得た。得られた積層体について、バイアホール形成性、誘電特性、吸水率、耐熱性、銅配線との密着性、耐湿性を測定した。結果を表2に示した。

[実施例5]

製造例5で得られた均一な溶液を絶縁層形成に用い、直径50 μm バイアホールの形成に炭酸ガスレーザーを使用する以外は、実施例4と同様に3層回路基板積層体を形成して評価した。結果を表2

に示す。

[実施例 6]

製造例 6 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 4 と同様な方法で 3 層回路基板積層体を形成して、評価した。結果を表 2 に示す。

[実施例 7]

製造例 7 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様な方法で 3 層回路基板積層体を形成して、評価した。結果を表 2 に示す。

10 [実施例 8]

製造例 8 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 1 と同様な方法で 3 層回路基板積層体を形成して、評価した。結果を表 2 に示す。

[比較例 1] (感光性ポリイミド層間絶縁膜の形成)

15 カルボキシル基にエステル結合が導入されたポリアミック酸の溶液をスピンコートによってシリコンウエハ上に塗布した後、80℃で 90 秒間プリベークして膜厚 40 μm の塗膜 (絶縁層) を形成させた。この塗膜に、バイアホール形成用のテストパターンマスクを用いて 300 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、アルカリ現像によ
20 って、直径 50 μm のバイアホールを形成した。その後、オープン中窒素下にて 350℃、3 時間加熱処理によって、脱水閉環反応によるイミド化を行った。以下は実施例 1 と同様な方法で積層体を得た。得られた積層体について、バイアホール形成性、誘電特性、吸水率、耐熱性、銅配線との密着性、耐湿性を測定した。結果を表 2
25 に示した。

[比較例 2] (感光性エポキシ樹脂絶縁塗料)

アクリル変性により感光性の付与されたビスフェノール型エポキシ樹脂を主成分としたフォトバイア形成用絶縁塗料をスピンコートによってガラスエポキシ４層基板上に塗布したのち、８０℃で９０秒間プリバークして膜厚４０μmの塗膜（絶縁層）を形成させた。

- 5 以下キュア温度を１５０℃にする以外は比較例１同様の方法によって積層体を得た。得られた積層体の、バイアホール形成性、誘電特性、吸水率、耐熱性、銅配線との密着性、耐湿性を測定した。結果を表２に示した。

[比較例３]

- 10 <層間絶縁膜の形成>

製造例９で得られた均一な溶液を孔径０．２２μmのＰＴＦＥ製精密フィルターでろ過して硬化性重合体組成物を得た。層間絶縁膜形成の際に窒素中で１５０℃、３時間キュアさせる以外は、実施例１と同様に多層回路基板積層体を作成し、評価した。結果を表２

- 15 に示す。

表 2

	配線密度 L/S ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	パイア 径 (μm)	パイア 形成性	耐熱性 WB歩留 (%)	吸水率 (%)	耐湿性 (不良率) (%)	誘電率 (1MHz)	誘電 正接 (1MHz)	配線ピール 強度 (kg/cm^2)
実施例 1	80/80	50	良好	> 90	0.05	0.0	2.5	0.0007	> 1.0
実施例 2	80/80	50	良好	> 85	0.05	0.0	2.5	0.0007	> 1.0
実施例 3	80/80	50	良好	> 90	0.06	0.0	2.6	0.0008	> 1.1
実施例 4	80/80	50	良好	> 90	0.05	0.0	2.5	0.0007	> 1.0
実施例 5	80/80	50	良好	> 90	0.06	0.0	2.6	0.0008	> 1.1
実施例 6	80/80	50	良好	> 85	0.08	0.0	2.8	0.0012	> 1.2
実施例 7	80/80	50	良好	> 90	0.07	0.0	2.7	0.0010	> 1.1
実施例 8	80/80	50	良好	> 80	0.05	0.0	2.5	0.0007	> 1.2
比較例 1	80/80	50	(*)1	> 90	0.30	2.0	3.2	0.0300	> 1.2
比較例 2	80/80	50	(*)2	< 60	0.25	4.0	4.0	0.1500	> 1.2
比較例 3	80/80	50	良好	< 50	0.05	0.0	2.4	0.0070	> 1.0

(脚注)

(* 1) 隣面底部膨潤により形状不良、

(* 2) 隣面底部溶解。

[実施例 9]

製造例 1 において得られたエポキシ変性ノルボルネン系共重合体の代わりに、製造例 1 の未変性のポリノルボルネン系共重合体を用い、架橋助剤としてトリアリルシアヌレート、ペルオキサイドとして 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 を用いる以外は、実施例 4 と同様の方法で高密度実装基板を製造して評価した。その結果、配線密着性の評価において、配線ピール強度が 0.8 kg/cm^2 に低下した以外は、良好な結果を示した。

[実施例 10]

<ドライフィルムの形成>

製造例 1 で得られた均一な溶液を孔径 $0.22 \mu\text{m}$ の PTFE 製精密フィルターでろ過して硬化性重合体組成物を得た。この溶液をスピナーを使用して、厚さ $18 \mu\text{m}$ 、 $50 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 角のガラス基板上に塗布したのち、 80°C で 90 秒間プリベークして溶媒を除去し、膜厚 $40 \mu\text{m}$ のドライフィルムを形成させた。

<ビルドアップ多層積層板の形成>

(A) 上記で得られたドライフィルム 2 枚で、基板である厚み $600 \mu\text{m}$ のガラスエポキシ多層配線板をサンドイッチし、真空ラミネーターを用いて該基板にドライフィルムを真空圧着した後、熱プレスにより加熱熔融接着することで積層板を作製した。加熱温度は、該共重合体のガラス転移温度よりも 20°C 高い温度で 2 分間で行った。

(B) 上記で得られた積層板の両面に、バイアホール形成用のマスクフィルムを真空圧着した後、UV 照射装置を用いて 365 nm の紫外線を 300 mJ/cm^2 照射して樹脂を完全硬化させた。その後、トルエン/シクロヘキサン混合溶液によって現像を行い、未硬化部分の樹脂を溶解洗浄して層間接続バイアホールを形成した。次

に、バイアホールが形成されたドライフィルム表面に、適当な表面粗化処理を施した後にメッキレジスト膜を塗布し、無電解メッキ、電解メッキの順に化学銅メッキ層を形成し、レジスト剥離を行って金属配線パターンを形成した。

- 5 (C) 上記で得られた金属配線パターンが形成されたドライフィルム付き積層板の両面に、さらに(A)と同一の方法で該ドライフィルムを積層し、(B)と同一の方法によって樹脂の硬化、バイアホール形成、金属配線パターンを形成し、(C)の操作を合計3回繰り返して両面4層のビルドアップ多層積層板を形成した。得られた積層板の、誘電特性、吸水率を測定した結果、誘電率は誘電率
- 10 2.5、誘電正接0.0007、吸水率は0.05%と良好な値であった。また耐湿性の評価でも不良率は3%以下と優れた信頼性を示した。

[実施例11]

- 15 製造例2で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例10と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した。その結果、誘電率2.5、誘電正接0.0007、吸水率0.05%、耐湿性の評価における不良率は3%以下と、実施例10同様優れた評価結果であった。

- 20 [実施例12]

製造例3で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例10と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した。その結果、誘電率2.6、誘電正接0.0008、吸水率0.06%、耐湿性の評価における不良率は5%以下と、優れた評価結果であった。

- 25 [実施例13]

<ドライフィルムの形成>

- 製造例 2 で得られた均一な溶液を孔径 0.22 μm の PTFE 製精密フィルターでろ過して硬化性重合体組成物を得た。この溶液をスピナーを使用して、厚さ 18 μm 、50 mm \times 80 mm 角のガラス基板上に塗布した後、80 $^{\circ}\text{C}$ で 90 秒間プリベークして溶剤を除
- 5 去し、膜厚 40 μm のドライフィルムを形成させた。

<ビルドアップ多層積層板の形成>

- (A) 上記で得られたドライフィルム 2 枚で、基板である厚み 600 μm のガラスエポキシ多層配線板をサンドイッチし、真空ラミネーターを用いて該基板にドライフィルムを真空圧着した後に熱プレス
- 10 により加熱溶融接着することで積層板を作製した。加熱温度は、該共重合体のガラス転移温度よりも 50 $^{\circ}\text{C}$ 高い温度で 2 分間で行った。

- (B) 上記で得られた積層板をオープン中室素下にて 200 $^{\circ}\text{C}$ 、4 時間加熱してドライフィルム層の完全硬化を行った。その後、炭酸ガスレーザー走査装置を用いて層間接続バイアホールを形成した。
- 15 次に、バイアホールが形成されたドライフィルム表面に適当な表面粗化処理を施した後にメッキレジスト膜を塗布し、無電解メッキ、電解メッキの順に化学銅メッキ層を形成し、レジスト剥離を行って金属配線パターンを形成した。

- (C) 上記で得られた金属配線パターン形成されたドライフィルム付き積層板の両面にさらに (A) と同一の方法で該ドライフィルムを積層し、(B) と同一の方法によって樹脂の硬化、バイアホール形成、金属配線パターンを形成し、(C) の操作を合計 3 回繰り返して両面 4 層のビルドアップ多層積層板を形成した。得られた積層板の、誘電特性、吸水率を測定した結果、誘電率 2.5、誘電正
- 25 接 0.0007、吸水率 0.05%、耐湿性の評価における不良率は 3% 以下と、優れた評価結果であった。

[実施例 14]

製造例 5 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 11 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した結果、誘電率 2.6、誘電正接 0.0008、吸水率 0.06%、耐湿性の評価における不良率は 5% 以下と、優れた評価結果であった。

[実施例 15]

製造例 6 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 11 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した結果、誘電率 2.8、誘電正接 0.0012、吸水率 0.08%、耐湿性の評価における不良率は 8% 以下と、優れた評価結果であった。

[実施例 16]

製造例 7 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 10 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した結果、誘電率 2.7、誘電正接 0.0010、吸水率 0.07%、耐湿性の評価における不良率は 7% 以下と、実施例 10 同様優れた評価結果であった。

[実施例 17]

製造例 8 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 10 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した結果、誘電率 2.5、誘電正接 0.0007、吸水率 0.05%、耐湿性の評価における不良率は 6% 以下と、優れた評価結果であった。

[比較例 4] (感光性エポキシ樹脂のビルドアップ多層積層板の製造例)

(A) 従来公知の感光性エポキシ樹脂ドライフィルム (アルカリ現像型: 膜厚 50 μm) を用いて、加熱圧着を 160℃、2 分間行う以外は、実施例 10 と同様の方法で基板の両面に夫々 1 層ずつ積層した積層板を形成した。

<ビルドアップ多層積層板の形成>

(B) 上記で得られた積層板の両面に、バイアホール形成用のマスキュラを真空圧着した後、UV照射装置を用いて365nmの紫外線を300mj/cm²照射して樹脂を完全硬化させた。その後、メチルイソブチルケトン溶液によって現像を行い、未硬化部分の樹脂を溶解洗浄して層間接続バイアホールを形成した。次に、バイアホールが形成されたドライフィルム表面に適当な表面粗化処理を施した後にメッキレジスト膜を塗布し、無電解メッキ、電解メッキの順に化学銅メッキ層を形成し、レジスト剥離を行って金属配線パターンを形成した。

(C) 上記で得られた金属配線パターン形成されたドライフィルム付き積層板の両面にさらに(A)と同一の方法で該ドライフィルムを積層し、(B)と同一の方法によって樹脂の硬化、バイアホール形成、金属配線パターンを形成し、(C)の操作を合計3回繰り返して両面4層のビルドアップ多層積層板を形成した。ドライフィルムの保存安定性が悪かったために、積層前に硬化が進行していた影響で、加熱圧着時の粘度特性(流れ性)が低下して、フィルムと基板間及びフィルム同士間の密着性が低下した。得られた積層板について、誘電特性、吸水率を測定した結果、誘電特性は、誘電率が4.1で、誘電正接が0.12であり、吸水率は0.4%であった。耐湿性の評価を行った結果、前述の理由によりフィルム間の密着性が低下したために、層間の吸湿が促進され、マイグレーションにより不良率が13%になった。

[比較例5] (非感光性エポキシ樹脂のビルドアップ多層積層板の製造例)

(A) 従来公知の非感光性エポキシ樹脂ドライフィルム(熱硬化

型：膜厚50ミクロン）を用いて、加熱圧着を160℃、2分行う以外は実施例13と同様の方法で基板の両面に夫々1層ずつ積層した積層板を形成した。

<ビルドアップ多層積層板の形成>

- 5 （B）上記で得られた積層板をオープン中室素下にて180℃、3時間加熱してドライフィルム層の完全硬化を行った。その後、炭酸ガスレーザー走査装置を用いて層間接続バイアホールを形成した。次に、バイアホールが形成されたドライフィルム表面に適当な表面粗化処理を施した後、メッキレジスト膜を塗布し、無電解メッキ、
10 電解メッキの順に化学銅メッキ層を形成し、レジスト剥離を行って金属配線パターンを形成した。

- （C）上記で得られた金属配線パターン形成されたドライフィルム付き積層板の両面にさらに（A）と同一の方法で該ドライフィルムを積層し、（B）と同一の方法によって樹脂の硬化、バイアホール形成、金属配線パターンを形成し、（C）の操作を合計3回繰り返して両面4層のビルドアップ多層積層板を形成した。比較例4と同様にドライフィルムの保存安定性が悪かったために積層前に硬化が進行していた影響で、加熱圧着時の粘度特性（流れ性）が低下して、フィルムと基板間及びフィルム同士間の密着性が低下した。得られた積層板について、誘電特性、吸水率を測定した結果、誘電特性は、誘電率が3.8で、誘電正接が0.09であり、吸水率は0.4%であった。耐湿性の評価を行った結果、前述の理由によりフィルム間の密着性が低下したために、層間の吸湿が促進され、マイグレーションにより不良率が12%になった。

- 25 【実施例18】

<樹脂付金属箔の形成>

製造例 1 で得られた均一な溶液を孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ の PTFE 製精密フィルターでろ過して硬化性重合体組成物を得た。この溶液をスピナーを使用して、厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ 、 $50\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ 角の圧延銅箔の片面粗面上に塗布した後、 80°C で 90 秒間プリベークして膜厚 $40\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜（絶縁層）を形成させた。

< 逐次多層積層板の形成 >

- 上記で得られた環状オレフィン系樹脂付金属箔 2 枚で、基板である厚み $600\text{ }\mu\text{m}$ のガラスエポキシ多層配線板をサンドイッチ（樹脂付金属箔の樹脂面側が内側を向くように）し、熱プレス機にて該変性重合体のガラス転移温度（ T_g ）よりも 50°C 高い温度で、 50 kg/cm^2 、1～5 分間にて、窒素雰囲気下で加熱加圧により接着して積層板を作製した。さらに、マスクを用い、銅箔の一部をエッチングしてバイアホール形成用のスポットを形成し、炭酸ガスレーザーを用いて直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のバイアホールを形成した。その後、膜をオープン中窒素下にて 200°C 、4 時間加熱により完全キュアを行った。次に、銅箔上に配線パターン形成用のエッチングレジストを塗布し、過硫酸アンモニウム水溶液に浸して銅のエッチングを行い、さらに、過マンガン酸系溶液によりバイアホール底部の樹脂残留物の除去（デスミア処理）を行った。レジストの剥離後、バイアホール壁面及び銅配線上に銅メッキを施して層間接続させた。得られた逐次積層板をさらに 2 枚の樹脂付金属箔でサンドイッチし、以降は前述の操作を繰返して片面 3 層ずつ両面合計 6 層の逐次多層積層板を得た。得られた積層板について、誘電特性、吸水率を測定した結果、誘電特性は、誘電率が 2.5 で、誘電正接が 0.0007 であり、吸水率は 0.05% と、良好な値であった。また、耐湿性の評価でも不良率は、3% 以下と優れた信頼性を示した。

[実施例 19]

製造例 2 得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 18 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した。その結果、誘電率 2.5、誘電正接 0.0007、吸水率 0.05%、耐湿性の評価における不良率は 3% 以下と、実施例 18 と同様優れた評価結果であった。

[実施例 20]

製造例 3 得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 18 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した。その結果、誘電率 2.6、誘電正接 0.0008、吸水率 0.06%、耐湿性の評価における不良率は 5% 以下と、優れた評価結果であった。

[実施例 21]

製造例 4 得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 18 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した。その結果、誘電率 2.5、誘電正接 0.0007、吸水率 0.05%、耐湿性の評価における不良率は 3% 以下と、優れた評価結果であった。

[実施例 22]

製造例 5 得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 18 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した。その結果、誘電率 2.6、誘電正接 0.0008、吸水率 0.06%、耐湿性の評価における不良率は 5% 以下と、優れた評価結果であった。

[実施例 23]

製造例 6 得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 18 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した結果、誘電率 2.8、誘電正接 0.0012、吸水率 0.08%、耐湿性の評価における不良率は 8% 以下と、優れた評価結果であった。

[実施例 24]

製造例 7 得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 18 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した。その結果、誘電率 2.7、誘電正接 0.0010、吸水率 0.07%、耐湿性の評価における不良率は 7% 以下と、実施例 18 と同様優れた評価結果であった。

[実施例 25]

製造例 8 で得られた均一な溶液を用いる以外は、実施例 18 と同様な方法で逐次多層積層板を形成して評価した。その結果、誘電率 2.5、誘電正接 0.0007、吸水率 0.05%、耐湿性の評価における不良率は 6% 以下と、優れた評価結果であった。

[製造例 10] (無水マレイン酸変性 PPE の合成)

数平均分子量 (M_n) が 9200 のポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) 100 部と、無水マレイン酸 1.5 部、及び 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン (日本油脂製パーヘキサ 25B) 1.0 部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度 300℃、スクリー回転数 230 rpm の条件で 2 軸押出機により押しだして、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル (PPE) を得た。

得られた PPE 1.5 部、硬化助剤として 9 部のトリアリルシアヌレート、1.2 部の 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3 を熱トルエン 45 部に溶解させたところ、沈殿を生じることなく均一な溶液となった。

[比較例 6] (熱硬化 PPE 樹脂付金属箔の作成)

製造例 10 で得られた PPE 樹脂組成物を用いる以外は、実施例 18 と全く同様な方法で樹脂付金属箔及び逐次多層積層板を作成し

て評価した。その結果、配線形成及びデスマア処理時の薬品処理により、バイアホール壁面の粗化面が僅かに溶解したため、メッキの密着性が低下して、耐湿試験による信頼性がマイグレーションにより大幅に低下したため、不良率20%以上となった。

- 5 上記実施例18～25及び比較例6より、環状オレフィン系樹脂組成物を用いた樹脂付金属箔で作成した逐次多層積層板は、優れた誘電特性、低吸水性、信頼性を示すことが確認できた。

<産業上の利用可能性>

- 10 本発明によれば、特にLSIチップのベアチップ実装に適した、微小バイアホールが形成可能な高密度化かつ高耐熱性の高密度実装基板用層間絶縁材料が提供される。また、本発明によれば、このような特性の優れた層間絶縁材料を用いた高密度実装基板が提供される。
- 15 本発明の絶縁材料及び高密度実装基板は、誘電率や誘電正接などの電気特性、耐湿性、及び耐久性に優れ、しかも、金属層や基板などとの密着性にも優れる。本発明の層間絶縁材料は、電気・電子機器分野において、特に高密度、高信頼性の要求される実装回路基板などとして、広範な分野において有用である。

- 20 また、本発明によれば、特に高密度実装基板などの層間絶縁膜に適した保存安定性、密着性、信頼性に優れたドライフィルムが提供される。さらに、本発明によれば、上記ドライフィルムを用いたビルドアップ多層積層板及びその製造方法が提供される。本発明のドライフィルムは、誘電率や誘電正接などの電気特性、及び耐湿性に優れ、電気・電子機器分野において特に高速性、高信頼性の要求される実装基板用層間絶縁材料などとして、広範な分野において有用である。
- 25

さらに、本発明によれば、特に高密度実装基板などの層間絶縁膜に適した密着性、信頼性に優れた樹脂付金属箔が提供される。本発明によれば、上記樹脂付金属箔を用いた逐次多層積層板及びその製造方法が提供される。本発明の樹脂付金属箔は、誘電率や誘電正接などの電気特性、及び耐湿性に優れ、電気・電子機器分野において特に高速性、高信頼性の要求される実装基板用層間絶縁材料などとして、広範な分野において有用である。

10

15

20

25

請求の範囲

1. 環状オレフィン系単量体に由来する繰返し単位を50モル
%以上含む環状オレフィン系重合体を含有し、直径200 μ m以下
5 の層間接続バイアホールを有する高密度実装基板用の層間絶縁材料。

2. 環状オレフィン系重合体が、示差走査熱量計により測定し
たガラス転移温度が100℃以上で、かつ、ゲルパーミエーション
クロマトグラフィーにより測定した数平均分子量が1,000~1,
10 000,000の範囲のものである請求項1記載の層間絶縁材料。

3. 環状オレフィン系重合体が、極性基を有するものである請
求項1記載の層間絶縁材料。

15 4. 環状オレフィン系重合体と共に、硬化剤を含有する硬化性
樹脂組成物である請求項1記載の層間絶縁材料。

5. 環状オレフィン系重合体が、環状オレフィン系単量体に由
来する繰返し単位として、ノルボルネン環を有する脂環族単量体に
20 由来する繰返し単位を有するものである請求項1記載の層間絶縁材
料。

6. 環状オレフィン系重合体が、(1)ノルボルネン環を有する脂
環族単量体の付加重合体、(2)ノルボルネン環を有する脂環族単量体
25 とこれと共重合可能な不飽和単量体との付加共重合体、(3)ノルボル
ネン環を有する脂環族単量体の開環重合体、及び(4)これらの重合体

の水素添加物からなる群より選ばれる少なくとも一種の熱可塑性ノルボルネン系樹脂である請求項 5 記載の層間絶縁材料。

7. 環状オレフィン系重合体が、環状オレフィン系単量体に由来する繰返し単位として、単環の環状オレフィン系単量体に由来する繰返し単位を有するものである請求項 1 記載の層間絶縁材料。

8. 環状オレフィン系重合体が、環状オレフィン系単量体に由来する繰返し単位として、環状共役ジエン系単量体に由来する繰返し単位を有するものである請求項 1 記載の層間絶縁材料。

9. 環状オレフィン系重合体が、環状共役ジエン系単量体の付加重合体及びその水素添加物からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 8 記載の層間絶縁材料。

15

10. 環状オレフィン系重合体が、未変性の環状オレフィン系重合体に極性基含有不飽和化合物をグラフト反応させて得られた変性重合体である請求項 3 記載の層間絶縁材料。

11. 硬化剤が、(1) 有機過酸化物、(2) 熱により効果を發揮する硬化剤、及び(3) 光により効果を發揮する硬化剤からなる群より選ばれたものである請求項 4 記載の層間絶縁材料。

12. 硬化性樹脂組成物が、環状オレフィン系重合体 100 重量部に対して、硬化剤を 0.1 ~ 30 重量部の割合で含有するものである請求項 4 記載の層間絶縁材料。

1 3. 有機溶媒をさらに含有するワニスである請求項 1 ないし
1 2 のいずれか 1 項に記載の層間絶縁材料。

1 4. 直径 2 0 0 μ m 以下の層間接続バイアホールを有する高
5 密度実装基板であって、該基板の層間絶縁膜が環状オレフィン系単
量体由来する繰返し単位を 5 0 モル % 以上含む環状オレフィン系
重合体を含有するものであることを特徴とする高密度実装基板。

1 5. 請求項 1 4 記載の高密度実装基板を用いた半導体パッケー
10 ジ。

1 6. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し
た数平均分子量が 1, 0 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 の範囲の環状オ
レフィン系重合体と硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物から形成
15 されたドライフィルム。

1 7. 環状オレフィン系重合体が、環状オレフィン系単量体に
由来する繰返し単位を 5 0 モル % 以上含み、かつ、示差走査熱量計
により測定したガラス転移温度が 1 0 0 $^{\circ}$ C 以上のものである請求項
20 1 6 記載のドライフィルム。

1 8. 環状オレフィン系重合体が、極性基を有するものである
請求項 1 6 記載のドライフィルム。

25 1 9. 硬化性樹脂組成物が、有機溶媒をさらに含有するワニス
である請求項 1 6 記載のドライフィルム。

20. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲の環状オレフィン系重合体と硬化剤と有機溶媒とを含有する硬化性樹脂組成物を基板上に塗布し、該硬化性樹脂組成物の硬化反応が完全に進行しない条件にて有機溶媒を除去する工程を含むドライフィルムの製造方法。

21. 基板の少なくとも片面上に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲の環状オレフィン系重合体と硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物から形成されたドライフィルムを用いて形成された絶縁層を有し、さらに該絶縁層の表面に導電層が形成されている積層体。

22. 請求項21に記載の積層板の導電層の形成されている面上に、さらに前記ドライフィルムによって形成された絶縁層と導電層とがそれぞれ1層以上形成され、かつ、導電層同士が、その間の絶縁層に層間接続バイアホールを形成することによって接続されている多層積層板。

23. 基板の少なくとも片面上に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲の環状オレフィン系重合体と硬化剤とを含有する硬化性樹脂組成物から形成されたドライフィルムを積層し、次いで、該ドライフィルムの硬化と層間接続バイアホールの形成を行った後、該ドライフィルム表面上及びバイアホール壁面に導電層を形成して

- 積層板を製造する工程（Ａ）と、該積層板の導電層が形成された面上に、さらに該ドライフィルムを積層し、工程（Ａ）と同様の工程でドライフィルムの硬化、層間接続バイアホールの形成、及び導電層の形成を行う工程（Ｂ）とを含み、工程（Ｂ）を１回以上繰り返す多層積層板の製造方法。

２４． 金属箔の片面に環状オレフィン系重合体の膜を形成してなる樹脂付金属箔。

- １０ ２５． 環状オレフィン系重合体が、環状オレフィン系単量体由来する繰返し単位を５０モル％以上含み、示差走査熱量計により測定したガラス転移温度が１００℃以上で、かつ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量が１，０００～１，０００，０００のものである請求項２４記載の樹脂付金属箔。

15

２６． 環状オレフィン系重合体が、極性基を有するものである請求項２４記載の樹脂付金属箔。

- ２０ ２７． 環状オレフィン系重合体が、硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物である請求項２４記載の樹脂付金属箔。

２８． 基板の少なくとも片面上に、金属箔の片面に環状オレフィン系重合体の膜を形成してなる樹脂付金属箔を、樹脂膜側を内側に向けて積層してなる積層板。

25

２９． 請求項２８記載の積層板の金属箔面側に配線パターンを

形成する工程（Ａ）と、該配線パターン上に該樹脂付金属箔を樹脂膜側を内側に向けて積層し、次いで、工程（Ａ）と同様にして配線パターンを形成する工程（Ｂ）を含み、工程（Ｂ）を１回以上繰り返す逐次多層積層板の製造方法。

5

30. 請求項29記載の方法によって製造された逐次多層積層板。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ H01B3/44, C08J5/18, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ H01B3/44, C08J5/18, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 08-073715, A (Toray Industries, Inc.), March 19, 1996 (19. 03. 96) (Family: none)	1-15
A	JP, 06-271724, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), September 27, 1994 (27. 09. 94) (Family: none)	16-23
A	JP, 64-022092, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), January 25, 1989 (25. 01. 89) (Family: none)	24-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
August 7, 1998 (07. 08. 98)Date of mailing of the international search report
August 18, 1998 (18. 08. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02529

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A group of inventions of claims 1 to 15 relate to interlaminar insulating materials, and mounting substrates and semiconductor packages prepared therefrom; a group of inventions of claims 16 to 23 relate to films and multilayer laminated boards; and a group of inventions of claims 24 to 30 relate to resin-coated metal foils and multilayer laminated boards thereof. Thus these three groups of inventions are not considered as relating to a single technical matter and to have the common concept. Such being the case, the present international application is not considered as complying with the requirement of unity of invention.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01B 3/44, C08J 5/18, B32B15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01B 3/44, C08J 5/18, B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 08-073715, A (東レ株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), (ファミリーなし)	1-15
A	J P, 06-271724, A (出光興産株式会社) 27. 9月. 1994 (27. 09. 94), (ファミリーなし)	16-23
A	J P, 64-022092, A (日立化成工業株式会社) 25. 1月. 1989 (25. 01. 89), (ファミリーなし)	24-30

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に及ぼす文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 08. 98

国際調査報告の発送日

18.08.98

国際調査機関の名称及びて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川真田 秀男

4E 7220

電話番号 03-3581-1101 内線 3426

第1欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見(第1ページの1の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第2欄 発明の単一性が欠如しているときの意見(第1ページの2の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1-15は層間絶縁材料及びそれを使用した実装基板並びに半導体パッケージ、請求項16-23はフィルム及び多層積層板、請求項24-30は樹脂付金属箔及びその多層積層板であり、これら三つの請求項グループのものは、それらが単一の技術事項で共通の概念をなすものとは認められない。
したがって、この国際出願は発明の単一性の要件を満たしていないと認める。(以上)

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。